N° d'ordre : 307

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

le Grade de DOCTEUR ès-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Madame Mylène BRÉANT

Ingénieur E. P. C. I.
Licenciée ès-Sciences Physiques

PREMIÈRE THÈSE

Etude du pouvoir réducteur des amalgames liquides à partir des courbes intensité-potentiel

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 20 Avril 1963
devant la Commission d'Examen

MM. R. PARIS — Président
J.-C. MERLIN, J. CHOPIN, G. CHARLOT — Examinateurs

N° d'ordre : 307

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

le Grade de DOCTEUR ès-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Madame Mylène BRÉANT

Ingénieur E. P. C. I.
Licenciée ès-Sciences Physiques

PREMIÈRE THÈSE

Etude du pouvoir réducteur des amalgames liquides à partir des courbes intensité-potentiel

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 20 Avril 1963
devant la Commission d'Examen

MM. R. PARIS		Président
J.-C. MERLIN	}	Examinateurs
J. CHOPIN	}	
G. CHARLOT	}	

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

UNIVERSITE DE LYON.

FACULTE DES SCIENCES.

Doyens Honoraires.

MM. LONGCHAMBON, DOUIN, MOUSSA, GAUTHIER Henri.

Professeurs Honoraires.

MM. LOCQUIN, de LARAMBERGUE, DŒUVRE, SOLLAUD, MENTZER, MOUSSA, JAFFARD, DOUIN, Henri EYRAUD.

Doyen

M. BRACONNIER

Assesseur .

M. MESNARD

Professeurs .

MM. LONGCHAMBON	Minéralogie
DEJARDIN	Physique Générale
COURTY	Chimie-physique
PRETTRE	Chimie industrielle
KUHNER	Botanique
MALECOT	Mécanique rationnelle et appliquée
PÂRIS	Chimie minérale
AUMERAS	Chimie
COLONGE	Chimie organique
FLANDRIN	Géologie appliquée
JANIN	Physique expérimentale
BERNARD	Physique industrielle
DUFAY Jean	Astronomie
NIGON	Zoologie expérimentale
GAUTHIER Henri	Géologie générale
VIRET	Géologie générale
WAUTIER	Zoologie
CHOPIN	Chimie biologique
CUEILLERON	Chimie
BRACONNIER	Calcul Différentiel et Intégral
EYRAUD Charles	Chimie-Physique appliquée
SARAZIN	Physique Nucléaire
PERES	Physiologie
MESNARD	Electronique
GRANDMONTAGNE	Physique
BOIDIN	Microbiologie et Mycologie
BOUTILLIER	Minéralogie

MM.	LAFOUCRIERE	Physique Nucléaire
	DREUX	Chimie organique
	TEICHNER	Chimie indutrielle
	PAVANS de CECCATTY	Zoologie
	DUFAY Maurice	Physique de l'Atmosphère
	MERLIN	Chimie Analytique
	FRAISSE	Mathématiques

Professeurs sans Chaire.

MM.	GAUME	Physique
	PHILBERT	Physique Nucléaire
	COHEN-ADAD	Chimie
	DEPRAZ	Physique Nucléaire
	FERON	Mathématiques
	LAFORGUE	Physique
	DAVID Louis	Géologie générale
	GAUTHIER Jean	Chimie
	LEGAY	Zoologie expérimentale S.P.C.N.
	UZAN	Physique S.P.C.N.
	CHENEVOY	Géologie appliquée

Maîtres de Conférences.

Mlle	MAITROT	Physique
MM.	CHANEL	Psychophysiologie
	ASCH	Physique
	GINET	Zoologie
	MAURY	Mathématiques
	MICHEL	Minéralogie
Mme	ERICSON	Physique générale
MM.	GEVIN	Géologie générale
	PONASSE	Mathématiques
	MARTEL	Mécanique
	CHERY	Physique
	LEFEBVRE	Mathématiques
	d'INCAN	Physique
	PERNET	Mathématiques
Mlle	GAUTHERON	Chimie biologique
MM.	BERGEON	Physique C.S.U.
	MATHIEU	Mécanique des Fluides
	LUBET	Physiologie
	DUCET	Biologie végétale
	ERBEIA	Physique
	DESCOTES	Chimie organique
	PICARD	Mathématiques
	LEMOINE	Botanique

Maître de Conférences-Adjoint.

M. PIERRON Chimie

Secrétaire Principal honoraire.

M. ROUX

Conseiller administratif, Secrétaire de la Faculté : M. BURNET.

Ξένους ξένιζε καὶ σὺ γὰρ ξένος ἔσει

Ce travail a été entrepris au laboratoire de Chimie Analytique de l'Ecole Supérieure de Physique et Chimie Industrielles sous la direction de Monsieur le Professeur G. CHARLOT et de Madame J. BADOZ-LAMBLING, et terminé au laboratoire de Monsieur le Professeur PÂRIS (Chimie Minérale - Faculté des Sciences de LYON), sous la direction de Monsieur le Professeur MERLIN. Je suis heureuse d'exprimer ici ma très vive reconnaissance pour l'hospitalité et les conseils dont j'ai bénéficié au cours de ces recherches.

Que mes "anciens" de l'E.S.P.C.I., Monsieur le Professeur CHAMPETIER qui m'a toujours réservé l'accueil le plus cordial, Monsieur le Professeur CHOPIN qui a accepté de faire partie de mon Jury de thèse et Monsieur le Professeur CHARLOT qui a bien voulu se joindre aux membres de ce Jury soient assurés de ma respectueuse gratitude.

Je remercie également, en la personne de son Directeur, Monsieur JACQUINOT, le Centre National de la Recherche Scientifique dont l'appui matériel m'a permis de mener cette étude à bien.

Puissent enfin mes camarades de laboratoire trouver ici l'expression de ma chaleureuse sympathie.

INTRODUCTION GENERALE.

A la suite des travaux déjà effectués au Laboratoire de Chimie Analytique de l'Ecole Supérieure de Physique et Chimie par J. COURSIER (Utilisation des courbes de polarisation en chimie analytique (1)), J. COURTOT-COUPEZ (Propriétés électrochimiques du système oxydo-réducteur H_2/H^+. Application à quelques dosages et à l'hydrogénation catalytique(2)) et M. MACHTINGER-CONVERS (Propriétés électrochimiques des oxydes de plomb (3)), nous nous sommes intéressée à la prévision des réactions chimiques à l'aide des courbes intensité-potentiel dans le cas particulier des réductions par les amalgames liquides.

L'emploi des amalgames liquides, dont les propriétés réductrices sont souvent analogues à celles du métal amalgamé, présente un certain nombre d'avantages : réaction rapide par suite de la possibilité d'agitation et de la grande surface de contact, séparation facile de l'agent réducteur par simple décantation, enfin, surtension élevée de l'hydrogène sur le mercure, ce qui permet des réductions énergiques.

Jusqu'à ces dernières années le problème de l'utilisation des amalgames liquides comme réducteurs avait été résolu plus ou moins empiriquement car il était difficile d'appliquer la méthode classique de prévision des réactions qui fait appel aux potentiels normaux d'équilibre E_1 et E_2 correspondant aux deux équilibres :

$$M(Hg) \rightleftharpoons M^{n+} + n\,e \qquad E_1$$

$$Ox + n\,e \rightleftharpoons Red \qquad E_2$$

(Si $E_2 \geqslant E_1$, l'oxydant est réductible par M(Hg)). En effet, on ne connaît pas toujours E_2 , surtout s'il s'agit de corps organiques ; si les réactions ont lieu en milieu complexant, il faut considérer les potentiels normaux apparents E'_1 et E'_2 que l'on connaît encore moins bien. Enfin, ces prévisions ne sont valables que si les équilibres s'établissent rapidement ; or la plupart des réactions d'oxydo-réduction sont lentes. Il fallait donc trouver une méthode de prévision des réactions qui tienne compte de ce facteur cinétique. On a remarqué que, dans de nombreux cas, les systèmes redox présentant une certaine inertie chimique possèdent également une inertie électrochimique. La première se traduit par une faible vitesse de réaction, la seconde par une forte surtension, c'est-à-dire une faible densité de courant au potentiel d'équilibre. Un système rédox peut donc être caractérisé par une

grandeur cinétique fournie par la courbe de polarisation. La connaissance de ces courbes se révèle ainsi fondamentale pour la prévision des réactions chimiques.

Considérons la courbe de réduction de l'oxydant Ox_1 et la courbe d'oxydation des réducteurs Red_2 et Red_3 tracées à la même électrode dans le même milieu (Fig. 1). On peut prévoir qu'en présence de l'électrode Red_3 ne réduira pas Ox_1 tandis que la réaction entre Red_2 et Ox_1 aura lieu avec une vitesse i_1. Par suite de l'analogie entre réaction chimique et réaction électrochimique, les mêmes conclusions sont valables pour les réactions chimiques entre Ox_1, Red_2 et Red_3.

En 1954, J. COURSIER (1) proposait d'utiliser les courbes de réduction de différents corps et d'oxydation des amalgames pour prévoir les possibilités de réaction entre les deux systèmes. Il étudia ainsi la réduction des ions V(V), V(IV), Fe(III), U(IV), Ti(IV) et Cr(III) par les amalgames de zinc, cadmium, étain et bismuth en milieu H_2SO_4 N. Les réductions obtenues étaient en bon accord avec les prévisions déduites des courbes intensité-potentiel.

La position de ces courbes $i = f(E)$ étant fonction des caractéristiques du milieu où s'effectue la réaction, nous avons pensé que la méthode permettrait aussi d'étudier l'influence du milieu sur les possibilités de réaction entre l'amalgame et l'oxydant.

Il nous a donc semblé intéressant de reprendre cette méthode de prévision des réactions à partir des courbes intensité-potentiel, d'étudier son application à tous les amalgames susceptibles d'être utilisés comme agents réducteurs et sans nous limiter au cas du milieu H_2SO_4 N.

Les courbes d'oxydation des amalgames dans différents milieux étant encore mal connues, c'est par leur étude que nous avons dû commencer ce travail.

Notre exposé comprendra donc deux parties ; dans la première partie, nous étudierons l'oxydation des amalgames aux différents pH et en présence d'ions susceptibles de précipiter ou de complexer les ions du métal amalgamé ; nous mettrons ainsi en évidence l'influence du milieu sur la position - repérée par le potentiel de demi-vague - des courbes intensité - potentiel relatives à l'oxydation des amalgames. Dans la deuxième partie, nous utiliserons les courbes obtenues pour prévoir les possibilités réductrices des amalgames. Nous vérifierons tout d'abord qu'aucune réaction connue n'est en contradiction avec les prévisions déduites des courbes intensité-potentiel. Nous montrerons ensuite par deux exemples comment l'examen de ces courbes permet de prévoir des réactions nouvelles donc d'accroître le domaine d'utilisation des amalgames liquides.

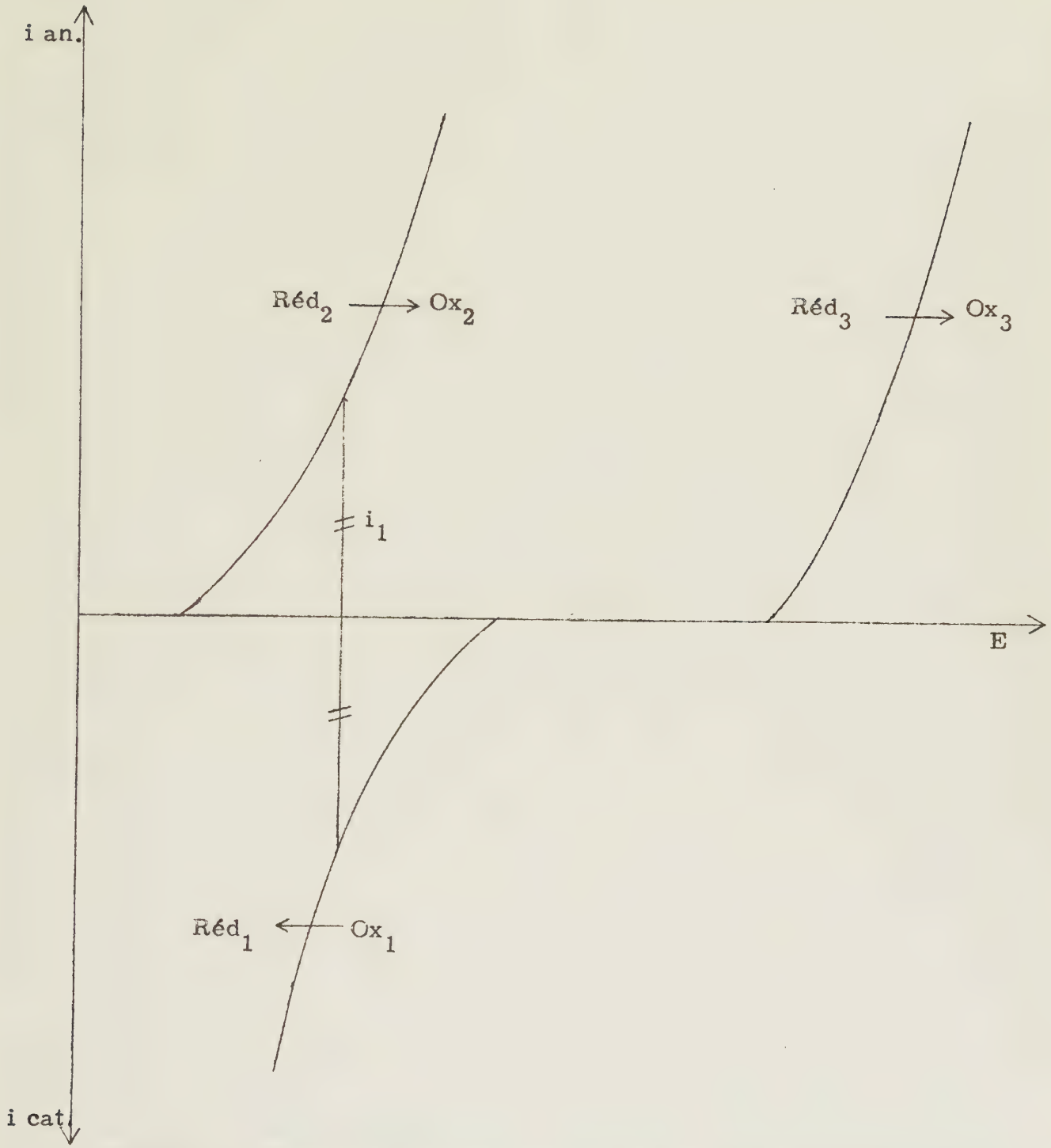


Figure 1. - Prévision des réactions chimiques à partir des courbes intensité-potentiel : réd 3 ne réduit pas ox 1, réd 2 le réduit avec une vitesse proportionnelle à i_1 .

PREMIERE PARTIE

COURBES D'OXYDATION DES AMALGAMES.

GENERALITES.

Il n'était pas possible, dans les limites de cette étude, de mettre en évidence l'influence de tous les facteurs susceptibles de déplacer les courbes intensité-potentiel relatives à l'oxydation des vingt-neuf amalgames dont l'existence a été reconnue.

Le but de notre étude étant de montrer comment la connaissance des courbes intensité-potentiel relatives à l'oxydation des amalgames dans différents milieux permet d'étendre le domaine d'application pratique de ces réducteurs, nous avons limité nos recherches aux amalgames d'emploi facile et aux caractéristiques de la solution qui peuvent faire varier de façon importante le pouvoir réducteur de ces amalgames.

I - CHOIX DES AMALGAMES ETUDIES.

Nous avons retenu huit amalgames en nous basant sur les considérations suivantes :

1. - Nous nous sommes limitée à l'étude des réductions en milieu aqueux ; les amalgames alcalins et alcalino-terreux qui réduisent l'eau ne pouvaient donc pas être étudiés dans ce travail.

2. - Il est bien évident que les amalgames de métaux plus oxydables que le mercure sont sans intérêt comme agents réducteurs, leur pouvoir de réduction étant limité à celui du mercure seul. Nous avons ainsi éliminé l'or et l'argent.

3. - Un amalgame n'est utilisable comme agent réducteur que s'il est suffisamment concentré en métal pour que l'on puisse effectuer plusieurs réductions successives sans l'épuiser en cours de réaction. Les solutions à réduire étant généralement 10^{-3} à 10^{-1} N, nous n'avons étudié que les métaux qui pouvaient donner avec le mercure des solutions au moins normales. (Normalité de métal par litre de mercure).

Les valeurs concernant la solubilité des métaux dans le mercure (Tableau I) ont été en grande partie relevées dans les publications de G. TAMMANN et K. KOLLMANN (4) et G. TAMMANN et J. HINNÜBER (5). Nous avons retenu pour le strontium la valeur déterminée par R. ABBEG (6). W.G. PARKS et G.E. PRIME (7) ont mesuré la solubilité-limite du thorium, W.G. DAVIES, et E.S. KEEPING (8) celle du gallium, J. FOCH (9) celle de l'aluminium et T. W. RICHARDS et F. DANIELS (10) celle du thallium.

TABLEAU I.

Métal	Solubilité limite en % en poids	Référence	θ °C	Solubilité limite en % en poids	Référence	θ °C
Li	0,09	(5)	18	0,10	(6)	64,5
Na	0,68	(5)	18	0,65	(6)	25
K	0,8	(5)	18	0,8	(6)	25
Rb	1,54	(5)	18	1,54	(6)	25
Cs	4,34	(5)	18			
Cu	$3,2.10^{-3}$	(4)	17			
Ag	$4,2.10^{-2}$	(5)	18			
Au	$1,3.10^{-1}$	(5)	18			
Mg	0,24	(5)	18			
Ca	0,3	(5)	18			
Sr				1,02	(6)	20
Ba	0,33	(5)	18	0,33	(6)	25
Zn	2,15	(5)	18	2,10	(6)	25
Cd	4,92	(5)	18	5,58	(6)	25
Al	$3 . 10^{-2}$	(9)				
Ga	0,24	(8)	19			
In	1,26	(11)	20	56	(12)	20
Tl	42,8	(5)	17	43,3	(10)	20
Th	$1,54.10^{-2}$	(7)	25			
Sn	0,62	(5)	17			
Pb	1,3	(5)	17			
Sb	$2,9.10^{-5}$	(5)	17			
Bi	1,4	(5)	18			
Cr	$3,1.10^{-11}$	(5)	18			
U	$1,4.10^{-4}$	(5)	18			
Mn	$2,5.10^{-4}$	(5)	18			
Fe	10^{-17}	(4)	17			
Co	$5,9.10^{-4}$	(4)	17			
Ni	$1,7.10^{-1}$	(4)	17			

Enfin, les différents auteurs donnent pour la solubilité de l'indium des valeurs discordantes. W.G. PARKS et W.G. MORAN (11) ont obtenu une solution saturée à 1,26 % d'indium ; W.M. SPICER et C.J. BANICK (12) affirment avoir préparé une solution à 56 % d'indium. Nous avons retenu la valeur de W.G. PARKS et W.G. MORAN. En effet, dès 1896, W.J. HUMPHREYS (13) avait remarqué que les métaux étaient d'autant plus solubles dans le mercure qu'ils en étaient plus proches dans la classification périodique. L'idée a été reprise par TAMMANN et HINNÜBER à qui nous devons le tableau II. Nous avons ajouté les valeurs déterminées récemment et avons exprimé les solubilités en normalité.

Nous constatons que l'indium se trouve dans le groupe IIIb entre le gallium (1,40 N) et le thallium (28,4 N) et dans la 5° période entre l'étain (1,42N) et le cadmium (11,9 N). La solubilité déterminée par W.G. PARKS et W.G. MORAN correspond à une solution 4,62 N, valeur qui, d'après les considérations précédentes, semble beaucoup plus logique que celle (198 N) calculée à partir des résultats de W.M. SPICER et C.J. BANICK.

D'après le tableau II, nous constatons que le bismuth, l'étain, le plomb, le gallium, l'indium, le thallium, le zinc et le cadmium remplissent les conditions de solubilité dans le mercure que nous nous sommes imposées.

Remarquons que cette liste englobe tous les métaux dont les amalgames sont utilisés comme agents réducteurs en Chimie Analytique.

II - INFLUENCE DES DIFFERENTS FACTEURS QUI DEPLACENT LE POTENTIEL DE DEMI-VAGUE.

La position des courbes $i = f(E)$ est repérée par la valeur de leur potentiel de demi-vague $E_{1/2}$.

1) La température a peu d'influence sur la valeur de $E_{1/2}$. NEJEDLY (14) a observé des variations de quelques dixièmes à 1 mV. deg^{-1} excepté pour la décharge de l'ion H^+ dont le coefficient de température est 3 mV. deg^{-1}. Nous avons donc négligé, dans cette étude, l'influence de la température.

2) La force ionique a beaucoup plus d'importance. Le potentiel de demi-vague se déplace de quelques dizaines de millivolts vers les potentiels négatifs lorsqu'on décuple la force ionique de la solution. Nous nous sommes donc imposé d'opérer à force ionique constante et nous avons choisi la valeur 1, ce qui nous permet de travailler en milieu acide jusqu'à pH 0, en milieu alcalin jusque vers pH 14.

TABLEAU II.

Variation de la solubilité des métaux dans le mercure en fonction de leur position dans la classification périodique.

	Groupe 1 a	Groupe 1 b	Groupe 2 a	Groupe 2 b	Groupe 3 a	Groupe 3 b	Groupe 4 a	Groupe 4 b	Groupe 5 a	Groupe 5 b	Groupe 6 a	Groupe 6 b	Groupe 7 a	Groupe 7 b	Groupe 8			Gr. 0	
0																		Nn	0
1	H																	He	1
2	Li 1,76		Be			B		C		N		O		F				Ne	2
3	Na 4,00		Mg 2,68			Al $3,00.10^{-2}$		Si		P		S		Cl				A	3
4	K 2,77	Cu $1,37.10^{-2}$	Ca 2,04	Zn 8,80		Sc Ga 1,40		Ti Ge		V As		Cr $2,43.10^{-10}$ Se		Mn 1,23.10 Br		Fe $4,86.10^{-17}$	Co $3,72.10^{-3}$	Ni 0,784 Kr	4
5	Rb 2,44	Ag $5,28.10^{-2}$	Sr 3,06	Cd 11,9		Y In 4,62		Zr Sn 1,42		Nb Sb $1,62.10^{-4}$		Mo Te		Tc I		Ru	Rh	Pd Xe	5
6	Ca 4,42	Au $2,69.10^{-1}$	Ba 0,656	Hg		La Tl 28,4		Hf Pb 1,70		Ta Bi 2,73		W Po		Re At		Os	Ir	Pt Rn	6
7	Fr		Ra	Ac Cm				Th $3,60.10^{-2}$		Pa		U							7

3) La présence d'ions susceptibles de complexer ou de précipiter les ions du métal amalgamé peut avoir une influence encore beaucoup plus grande sur la valeur du potentiel de demi-vague. En milieu non complexant l'amalgame est oxydé suivant la réaction :

$$M\,(Hg) + n\,e \rightleftharpoons M^{n+}$$

et le potentiel de demi-vague E 1/2 an. de la courbe i = f (E) correspondante est voisin de E_o^a, (potentiel d'oxydo-réduction du métal amalgamé).

Si l'on introduit dans la solution un ion X^- susceptible de complexer ou de précipiter M^{n+}, l'équilibre

$$M^{n+} + n\,X^- \rightleftharpoons M\,X_n$$

est déplacé vers la droite. En effet, l'énergie libre de la réaction globale est la somme de l'énergie libre d'oxydation du métal et de celle de formation du complexe ou de la combinaison insoluble. La courbe i = f (E) se déplace vers les potentiels négatifs et ce, d'autant plus que le complexe est plus stable ou le précipité moins soluble.

Ce déplacement peut atteindre des valeurs considérables : 1 volt dans le cas de l'oxydation de Bi(Hg) en présence d'ions sulfure 10^{-1} N environ. Nous verrons (Appendice 1) que dans le cas où les réactions (chimique, électrochimique) sont rapides, la position de la courbe i = f (E) peut être calculée à partir des valeurs des potentiels normaux et de la constante de dissociation ou du produit de solubilité du composé formé. Dans le cas, le plus fréquent en fait, où l'une au moins des réactions - chimique ou électrochimique - est lente, le pouvoir réducteur ne peut plus être prévu à partir des potentiels normaux et des constantes de dissociation. Mais, quelles que soient les valeurs des vitesses, difficiles à prévoir, le potentiel de demi-vague peut toujours être déterminé à partir des courbes intensité-potentiel expérimentales tracées dans le milieu à étudier. Or, les travaux publiés au sujet de l'oxydation anodique des amalgames sont encore peu nombreux et, à l'exception de J. COURSIER (1), leurs auteurs n'ont utilisé les courbes i = f (E) obtenues que pour déterminer des constantes de dissociation de complexes, étudier des mécanismes d'oxydation ou mettre au point des dosages par redissolution anodique. Les potentiels de demi-vague mentionnés accessoirement dans ces publications forment un ensemble trop fragmentaire et incohérent pour que nous puissions les utiliser. C'est ce qui nous a amenée à commencer cette étude par un examen systématique de l'influence de la formation de complexes et de précipités sur la position des courbes intensité - potentiel relatives à l'oxydation des amalgames de bismuth, de plomb, d'étain, d'indium, de thallium, de cadmium, de gallium et de zinc.

CHAPITRE I.

TECHNIQUES EXPERIMENTALES.

I - DETERMINATION DES POTENTIELS DE DEMI-VAGUE.

Les potentiels de demi-vague relatifs à l'oxydation des amalgames ont été déterminés à partir des courbes intensité-potentiel tracées par deux méthodes différentes.

A. - METHODE POLAROGRAPHIQUE.

Nous avons tout d'abord utilisé la polarographie anodique, l'électrode à gouttes de mercure étant remplacée par une électrode à gouttes d'amalgame. Nous avons ainsi étudié les amalgames de bismuth, de cadmium et de plomb. Avec ce dernier métal, dont l'amalgame mouille le verre, nous avons éprouvé certaines difficultés à régulariser l'écoulement de l'amalgame à travers le capillaire. Ces difficultés sont devenues insurmontables lorsque nous avons abordé l'étude des amalgames de zinc, d'étain et de thallium. Tantôt l'écoulement goutte à goutte se transformait en jet continu (Zn(Hg) , Sn(Hg)), tantôt les gouttes grossissaient démesurément, le temps de goutte atteignant des valeurs telles que l'équation d'Ilkovic n'était plus applicable (Tl(Hg)). Nous avons dû abandonner la polarographie et enregistrer les courbes $i = f(E)$ selon une méthode utilisable avec électrode fixe.

B. - CHRONOAMPEROMETRIE LINEAIRE.

Cette méthode n'étant pas aussi connue que la polarographie, nous en exposerons rapidement le principe en renvoyant aux ouvrages spécialisés (15)(16) pour une étude plus approfondie.

Le dispositif expérimental comporte une cellule d'électrolyse et deux électrodes : une électrode de référence et une électrode indicatrice fixe, constituée par une goutte unique d'amalgame ; la solution n'est pas agitée.

On impose à l'électrode indicatrice un potentiel variant linéairement en fonction du temps, d'où le nom de chronoampérométrie "linéaire" et l'on enregistre la courbe $i = f(E)$ ou $i = f(t)$ qui présente l'aspect reproduit figure 2.

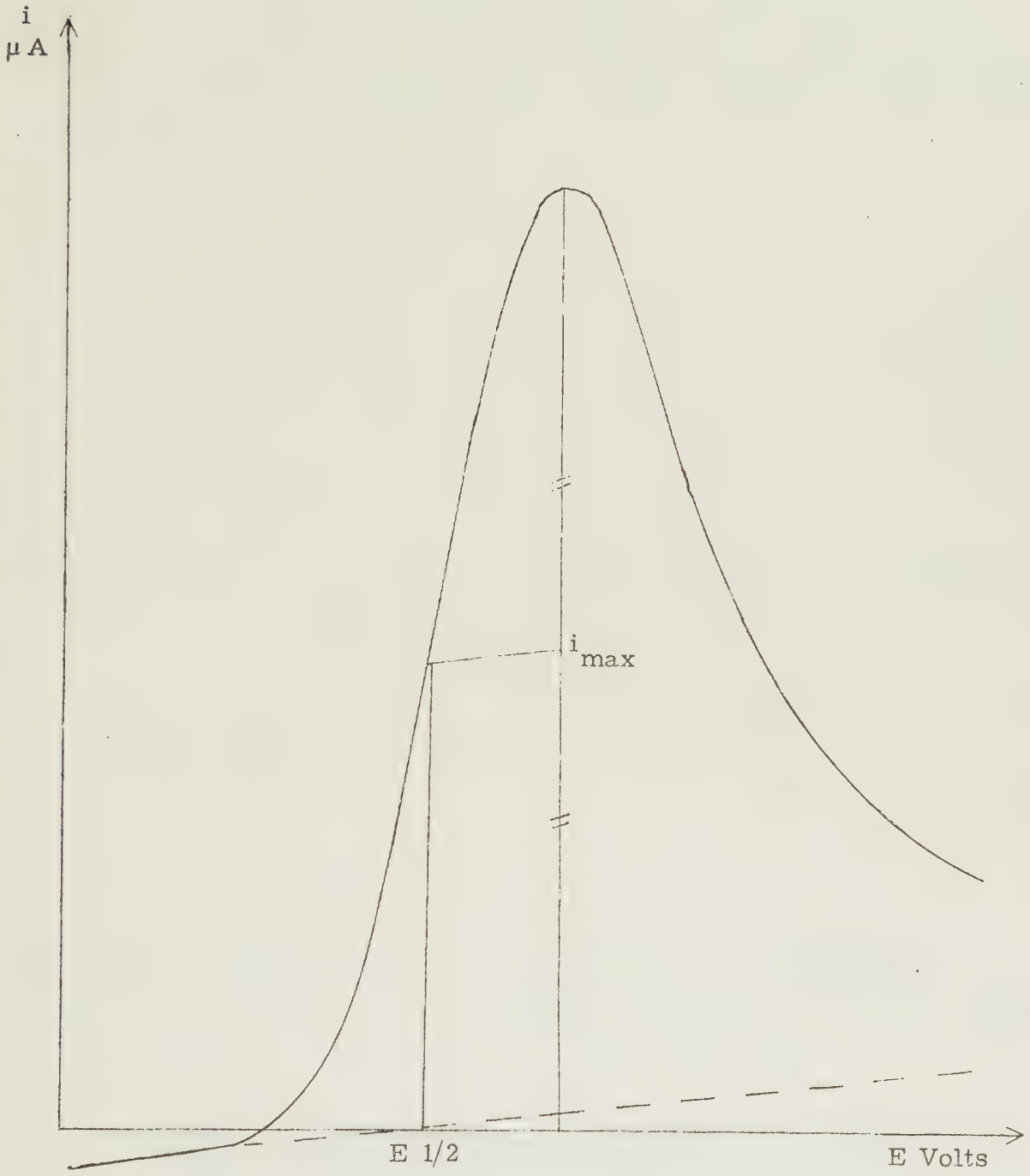


Figure 2. - Chronoampérogramme.

La forme de cette courbe peut s'expliquer qualitativement : supposons la réaction d'oxydation d'un amalgame utilisé comme électrode indicatrice. Lorsque le potentiel appliqué augmente, la vitesse de la réaction électrochimique augmente rapidement d'où la partie ascendante de la courbe. En même temps, la concentration du métal amalgamé diminue par électrolyse à la surface de l'électrode alors qu'elle demeure constante au sein de l'amalgame. Il y a apparition d'un gradient de concentration, donc d'une vitesse de diffusion dans le mercure. Au bout d'un certain temps, l'augmentation de la vitesse de la réaction électrochimique par augmentation du potentiel provoque un appauvrissement en métal de la surface de la goutte d'où une diminution du courant d'électrolyse. La courbe $i = f(E)$ passe alors par un maximum, puis décroît. La forme des courbes peut être interprétée théoriquement en résolvant l'équation différentielle qui exprime la deuxième loi de FICK. T. BERZINS, et P. DELAHAY (17) ont ainsi obtenu l'équation de la courbe $i = f(E)$ lorsqu'on effectue la réaction électrochimique, sur électrode fixe, d'une espèce en solution :

$$i = 679\, n^{3/2}\, A\, C_o\, D^{1/2}\, v^{1/2}\, \phi\left[6{,}25\, n^{1/2}\,(E_o - E + \frac{0{,}059}{n} \log f_{ox}\, C_o)^{1/2}\right]$$

où n est le nombre d'électrons échangés au cours de la réaction
A la surface de l'électrode en cm^2
C_o la concentration de l'ion étudié en molécules/litre
D le coefficient de diffusion de l'ion étudié en $cm^2\ sec^{-1}$
v la vitesse de balayage des potentiels en volts sec^{-1}
E_o le potentiel normal du système rédox
f_{ox} le coefficient d'activité de la substance réagissant à l'électrode.

La fonction ϕ est la forme :

$$\phi(\alpha) = \exp(-\alpha^2) \int_o^{\alpha} \exp(z^2)\, dz$$

T. BERZINS et P. DELAHAY ont étudié cette fonction qui passe par un maximum égal à 0,5410 pour la valeur 0,9241 de l'argument. On obtient alors :

$$i_{max} = 367\ n^{3/2}\ A\, C_o\, D^{1/2}\ v^{1/2}$$

$$E_{max} = E_o + \frac{0.059}{n} \log f_{ox}\, C_o - \frac{0{,}0218}{n}$$

E_{max}, indépendant de la surface de l'électrode, varie un peu avec la concentration de l'ion étudié ; il est légèrement inférieur au potentiel normal correspondant. Si l'on détermine un potentiel de "demi-pic" en traçant à $i_{max}/2$ une parallèle au courant résiduel (cf. figure 2), on obtient une valeur très voisine de celle du potentiel de demi-vague polarographique (18). C'est cette valeur que nous utiliserons et que nous désignerons par le même symbole E 1/2.

Quelle que soit la méthode, polarographie ou chronoampérométrie linéaire, utilisée pour déterminer les potentiels de demi-vague, les mêmes problèmes expérimentaux se posent : préparation des amalgames, montage du dispositif d'électrolyse (électrodes - cellules), choix des solutions d'électrolyse et enregistrement des courbes i = f (E). Nous avons adopté les solutions qui suivent.

II - PREPARATION DES AMALGAMES.

Les amalgames ont été obtenus par électrolyse à courant constant pendant un temps déterminé. L'anode est un disque de platine, la cathode une nappe de mercure de volume connu et l'électrolyte une solution acide d'un sel (pur pour analyses) du métal à amalgamer. L'électrolyte utilisé dans chaque cas particulier est indiqué dans le tableau III. Les solutions sont préalablement dégazées par barbotage d'azote pendant 10 minutes, puis agitées à l'aide d'un barreau aimanté pendant toute la durée de l'électrolyse. Le courant d'électrolyse, déterminé en fonction du titre de l'amalgame à obtenir et corrigé pour le courant résiduel, est maintenu constant à l'aide d'un coulomètre Tacussel. Le temps d'électrolyse est totalisé par un chronoscope incorporé au circuit. L'ensemble du montage est représenté figure 3.

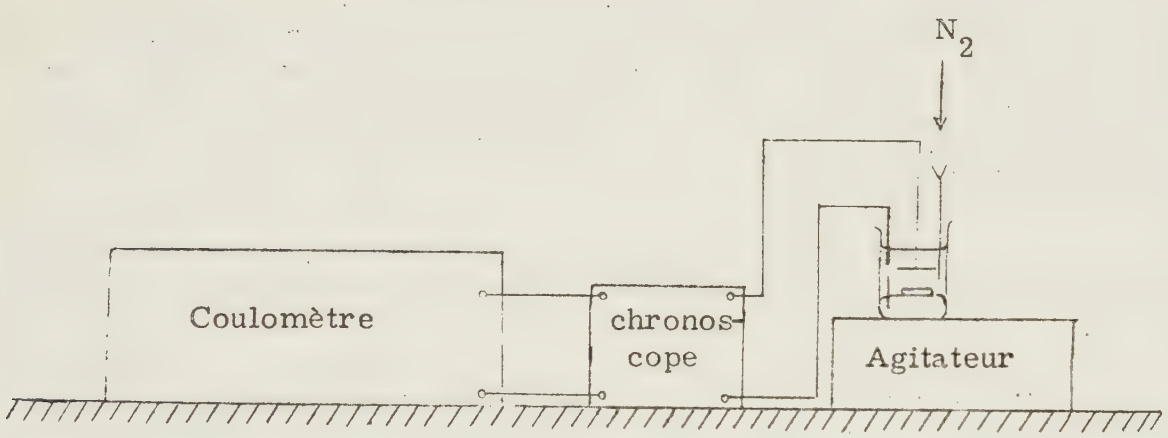


Figure 3. - Dispositif d'électrolyse pour la préparation des amalgames.

TABLEAU III.

Solutions d'électrolyse pour la préparation des amalgames.

Amalgame	Solution d'électrolyse	Sel dissous
Bi	H_2SO_4 2 N	Nitrate basique
Pb	$HClO_4$ N	Nitrate
Sn	$HClO_4$ N	Chlorure
In	$HClO_4$ N	Chlorure
Tl	H_2SO_4 2 N	Sulfate
Cd	H_2SO_4 2 N	Acétate
Ga	KCl saturé	Chlorure
Zn	KCl saturé	Acétate

III - DISPOSITIF D'ELECTROLYSE.

L'électrode de référence qui, dans notre cas, joue le rôle de cathode est une électrode au calomel et au chlorure de potassium saturé. Tous les potentiels indiqués dans notre étude sont mesurés par rapport à cette électrode. Dans le cas de la polarographie, l'électrode indicatrice (anode) est une électrode à gouttes, le mercure du réservoir étant simplement remplacé par un amalgame dilué (1 à 10.10^{-3} N).

Dans le cas de la chronoampérométrie linéaire, nous avons réalisé une électrode à goutte pendante simplifiée dont nous reproduisons le schéma (figure 4).

Cette électrode peut être montée en quelques minutes avec les matériaux courants du laboratoire ; un ou deux millilitres d'amalgame suffisent pour remplir l'électrode à la façon d'un compte-gouttes. En serrant plus ou moins la pince à vis il est possible d'obtenir des gouttes de taille variable ; on peut assez facilement reproduire des gouttes dont la surface diffère de moins de 20 %. Le courant d'électrolyse, proportionnel à la surface de la goutte, ne varie, lui aussi, que de 20 %, ce qui permet d'enregistrer les chronoampérogrammes successifs sans changer périodiquement la sensibilité de l'enregistreur. Quant au potentiel de demi-vague, nous avons vu qu'il était indépendant de la surface de l'électrode (page 14).

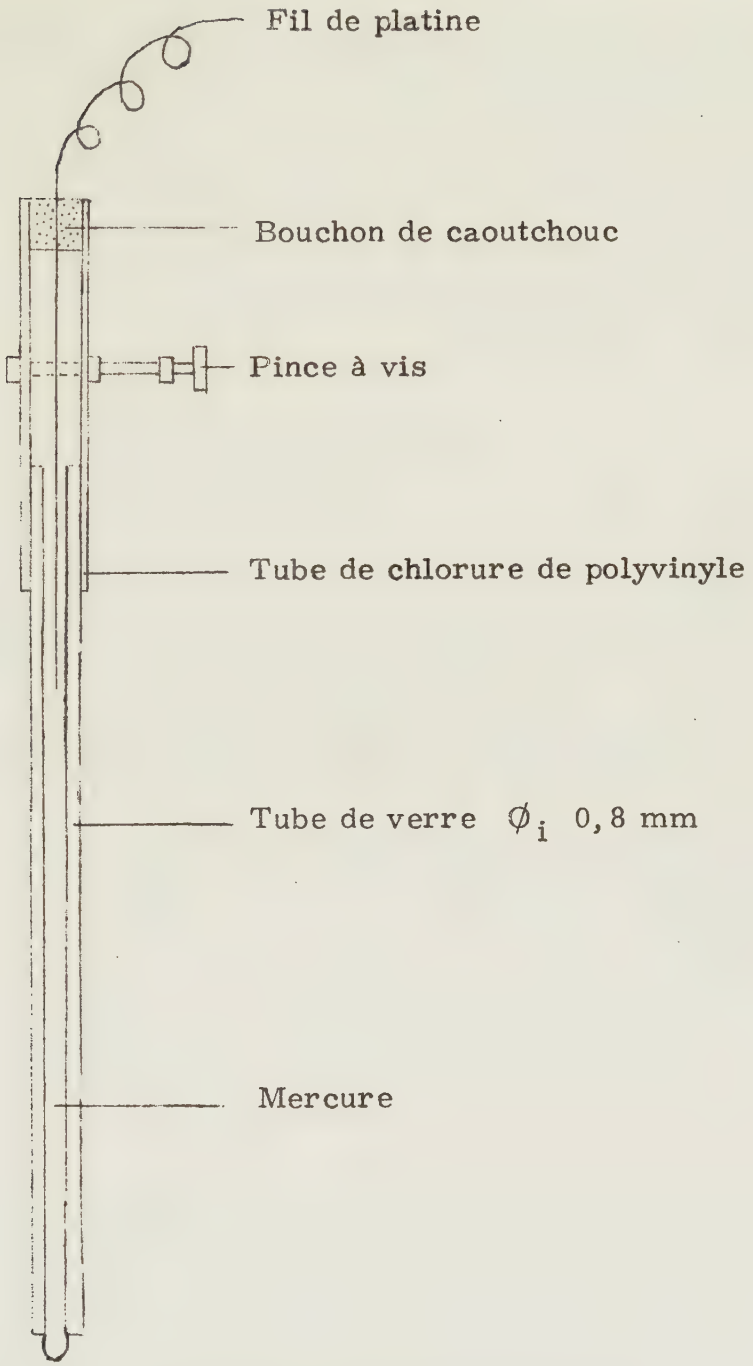


Figure 4. - Electrode à goutte pendante simplifiée.

Dans les deux cas (polarographie, chronoampérométrie), nous avons employé la cellule MECI du type H . Les compartiments anodique (solution étudiée) et cathodique (KCl saturé) de la cellule sont séparés par un joint d'agar-agar et un verre fritté. La résistance électrique de ce montage ne dépasse pas 200 Ω et l'intensité maximale des courants enregistrés est inférieure à 50 μA. Au niveau du potentiel de demi-vague, l'intensité du courant ne dépasse pas 25 μA, nous avons donc négligé la correction de chute ohmique $i R \leqslant 5$ mV, les potentiels de demi-vague que nous déterminons n'étant eux-mêmes reproductibles qu'à $\pm$ 10 mV.

IV. - CHOIX DES SOLUTIONS EN CONTACT AVEC L'AMALGAME.

Il est nécessaire d'opérer en présence de solutions tamponnées. Les ions provenant du métal amalgamé peuvent s'hydrolyser pendant l'oxydation de l'amalgame ; si elle n'est pas tamponnée, la solution devient plus acide au voisinage de l'électrode, la courbe $i = f(E)$ se déforme en cours de réaction et les potentiels de demi-vague déterminés dans ces conditions sont difficilement utilisables. D'où la nécessité de maintenir la concentration en ions H^+ constante au voisinage de l'électrode.

Le choix de ces solutions-tampon constitue le problème le plus délicat de notre étude. Théoriquement, nous n'avions que deux cas à considérer : la solution contient, ou ne contient pas, d'ions susceptibles de complexer ou de précipiter les ions du métal amalgamé. Ceci nous aurait conduite à utiliser d'une part l'acide perchlorique où les ions M^{n+} sont libres, d'autre part tous les tampons où les ions M^{n+} sont plus ou moins complexés ou précipités. Nous aurions obtenu une liste de potentiels de demi-vague dans différents milieux.

Nous avons voulu travailler de façon plus systématique et nous avons accordé une importance particulière à l'influence du pH sur la valeur du potentiel de demi-vague bien que la formation d'ions hydroxylés ou d'hydroxydes ne se distingue en rien du cas général de la formation de complexes ou de précipités. Mais, en pratique, le pH est un facteur dont on ne peut s'affranchir lorsqu'on opère en milieu aqueux. Il s'ensuit que la courbe $E\ 1/2 = f(pH)$ représente la limite supérieure des potentiels de demi-vague observés en milieu aqueux ce qui justifie l'importance particulière que nous lui accordons. Le problème du choix des solutions se ramène alors à un classement parmi les tampons utilisables : ceux qui jouent uniquement le rôle de tampon de pH vis-à-vis des ions du métal amalgamé et ceux qui complexent ou précipitent ces ions tout en maintenant le pH à une valeur déterminée. Un test rapide permet d'effectuer ce classement ; il est basé sur la remarque suivante : la valeur de pH

imposée par un tampon est indépendante des valeurs absolues $[A^-]$ et $[HA]$ des concentrations d'acide et de base en présence, elle ne dépend que de leur valeur relative :

$$\text{Si } \frac{[A^-]}{[HA]} = 1 \text{ , } \quad pH = pK \text{ (aux coefficients d'activité près)}$$

Traçons les courbes $i = f(E)$ dans un tampon que nous diluons 2, 4 ..... 8 fois par $NaClO_4$ M , le rapport

$$\frac{[A^-]}{[HA]} \text{ restant constant .}$$

Si le potentiel de demi-vague E 1/2 reste constant, la solution joue uniquement le rôle de tampon de pH et la valeur E 1/2 obtenue est un point de la courbe $E\ 1/2 = f(pH)$. Si le potentiel de demi-vague décroît au fur et à mesure de la dilution du tampon, nous mettons en évidence l'influence d'un autre phénomène - la formation de complexe ou de précipité - sur la valeur de E 1/2: le tampon étudié est à rejeter pour le tracé de la courbe $E\ 1/2 = f(pH)$. Bien entendu, ce test n'est pas toujours nécessaire : on sait que les ions ClO_4^- et Na^+ ou K^+ ne donnent pas de complexes avec les ions métalliques. Quel que soit l'amalgame étudié, nous pourrons donc fixer le pH de la solution par addition d'acide perchlorique en milieu acide, de soude en milieu alcalin. Nous avons assimilé pH et $\log [HClO_4]$ en milieu acide, pH et $(14 - \log [NaOH])$ en milieu alcalin. Dans le domaine de pH intermédiaire, chaque amalgame pose un problème particulier, lequel ne peut d'ailleurs pas toujours être résolu : de pH 6 à pH 11 pour Zn (Hg) et de pH 3 à pH 10 pour Sn (Hg), nous avons testé tous les tampons usuels, nous n'en avons trouvé aucun qui ne complexe pas Zn^{2+} ou Sn^{2+}. Les couples non complexants ont été utilisés dans un domaine de 2 unités de pH autour du pK (rapport $[HA] / [A^-] = 0,1$, 1 et 10) et les valeurs de pH vérifiées au pH-mètre Tacussel.

Les solutions-tampons complexantes ont été préparées avec $\frac{[HA]}{[A^-]} = 1$ et nous avons admis que dans ces conditions, pH = pK.

Dans tous les cas, les concentrations absolues $[HA]$ et $[A^-]$ ont été calculées de façon à obtenir une solution de force ionique 1. Lorsque la solubilité du couple $[HA] / [A^-]$ n'est pas suffisante (tampon borique par exemple), nous avons ajusté la force ionique par addition de $NaClO_4$. Ce sel n'existant pas dans le commerce à l'état très pur, nous l'avons préparé par neutralisation au pH-mètre de $HClO_4$ pur R.P. par NaOH pure R.P.

Les maxima polarographiques ont été supprimés par addition de gélatine à la solution.

V - ENREGISTREMENT DES COURBES i = f (E)

A. - POLAROGRAMMES.

Nous avons employé successivement selon les circonstances : le polarographe enregistreur MECI LX , le polarographe manuel A.O.I.P. et un polarographe enregistreur que nous avons monté à partir d'un bloc polariseur MECI ancien modèle et d'un enregistreur SPEEDOMAX.

Nous nous sommes aperçu que la variation continue de la tension de polarisation (200 mV/min.) donnée par les polarographes MECI était trop rapide dans notre cas particulier où l'électrode elle-même est oxydée. Le régime stationnaire n'a pas le temps de s'établir au fur et à mesure de la variation du potentiel et les courbes i = f (E) se trouvent déformées . Nous avons donc introduit un interrupteur périodique dans le circuit d'alimentation du moteur de polarisation de façon à obtenir une variation discontinue du potentiel de 25 mV toutes les deux minutes. Un exemple de l'amélioration ainsi obtenue est donné par la comparaison des courbes i = f (E) relatives à l'oxydation de l'amalgame de cadmium en milieu H_2SO_4 N, (figure 5).

Lorsque nous avons utilisé le polarographe manuel A.O.I.P., nous nous sommes imposé les mêmes conditions de polarisation : 25 mV toutes les deux minutes.

B. - CHRONOAMPEROGRAMMES.

Ils ont tous été enregistrés à l'aide du polarographe que nous avons monté.

La variation continue de la tension de polarisation prévue à l'origine (200 mV/min.) a été ramenée à 160 mV/min. par modification du tarage du potentiomètre. Ceci dans le simple dessein de faire coïncider la variation du potentiel avec la vitesse de déroulement du papier donnant les enregistrements les plus lisibles.

Ayant défini les conditions expérimentales dans lesquelles nous avons travaillé, nous pouvons maintenant exposer les résultats obtenus au cours de l'étude des amalgames. Mais auparavant, nous résumerons les équations théoriques des vagues et du déplacement des potentiels de demi-vague avec lesquelles nous allons confronter ces résultats. L'ensemble des calculs aboutissant à ces formules constitue l'appendice n° 1 de cette étude.

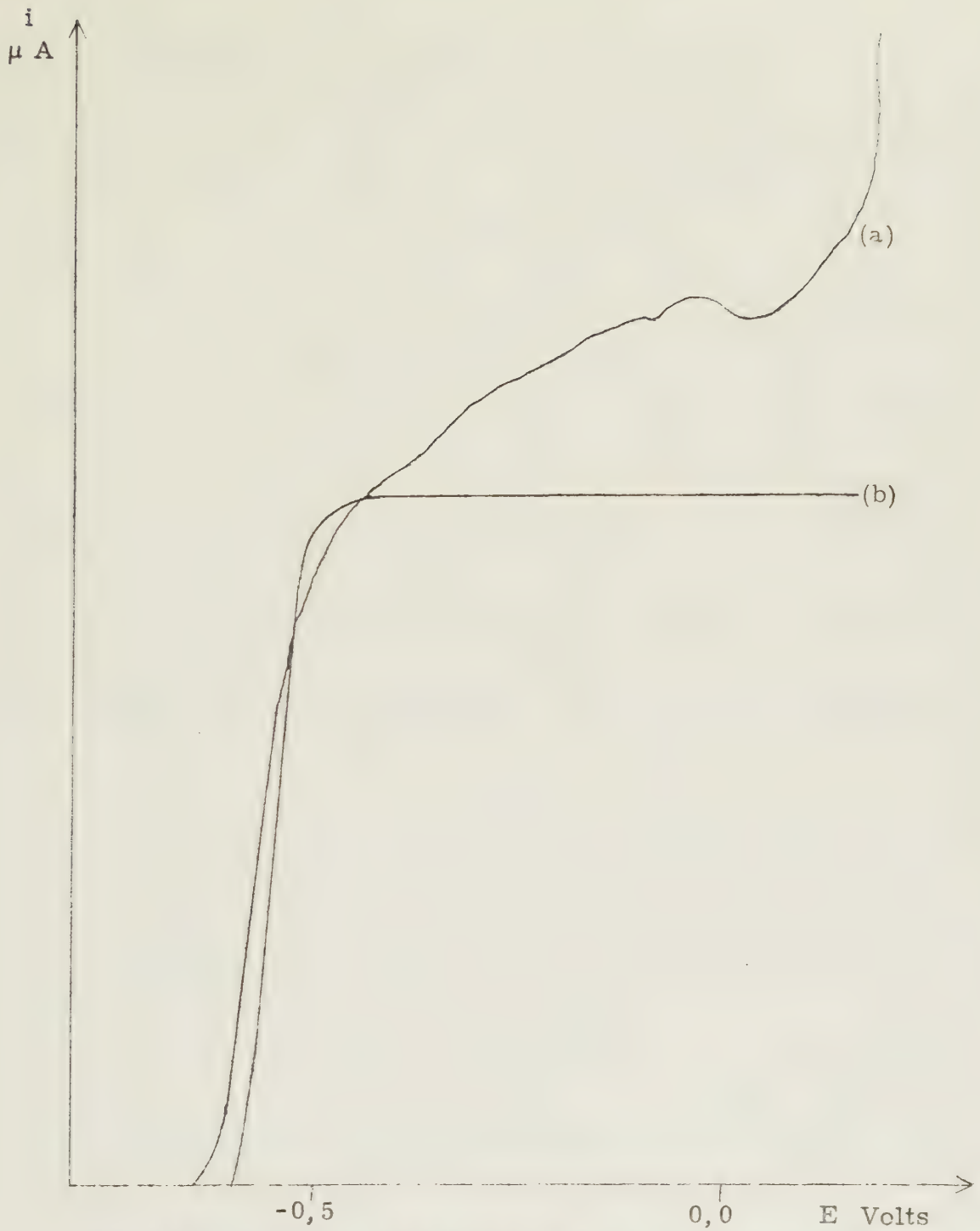


Figure 5. - Courbes i = f (E) relatives à l'oxydation de l'amalgame de cadmium en milieu H_2SO_4 N ; variation de la tension de polarisation :
a) 200 mV/min ; b) 25 mV toutes les deux minutes.

VI - EQUATIONS THEORIQUES DES VAGUES.

A) En l'absence de tout ion susceptible de complexer ou de précipiter les ions M^{n+} du métal amalgamé,

$$M\,(Hg) \longrightarrow M^{n+} + n\,e$$

Système rapide :

$$E = E^a_o + \frac{0,058}{n} \log \frac{i}{i_M - i}$$

$E\ 1/2\ \#\ E^a_o$ potentiel normal du métal amalgamé

Système lent :

$$E = E^a_o + \frac{0,058}{\beta n} \log \frac{k_M}{i_o} + \frac{0,058}{\beta n} \log \frac{i}{i_M - i}$$

$$E\ 1/2 = E^a_o + \frac{0,058}{\beta n} \log \frac{k_M}{i_o} \text{ (supérieur à } E^a_o)$$

B) En présence d'ions susceptibles de complexer ou de précipiter les ions M^{n+}.

$$M\,(Hg) + n\,X^- \longrightarrow M\,X_n + n\,e$$

Système rapide :

$$E\ 1/2 = E^a_o + \frac{0;058}{n} \log K - \frac{0,058}{n} \log \left[X^-\right]_{sol}$$

ou $$E\ 1/2 = E^a_o + \frac{0,058}{n} \log K_S - \frac{0,058}{n} \log \left[X^-\right]_{sol} - \frac{0,058}{n} \log \frac{[M]_a}{2}$$

et $$\Delta E\ 1/2 = E\ 1/2 - E^a_o = \frac{0,058}{n} \log K - \frac{0,058}{n} \log \left[X^-\right]_{sol}$$

ou $$\Delta E\ 1/2 = \frac{0,058}{n} \log K_S - \frac{0,058}{n} \log \left[X^-\right]_{sol} - \frac{0,058}{n} \log \frac{[M]_a}{2}$$

Système lent :

- Formation du composé $M X_n$ lente

$$E\ 1/2 = E_o^a + \frac{0,058}{\beta n} \log \frac{k_M}{i_o}$$

$$\Delta E\ 1/2 = \frac{0,058}{\beta n} \log \frac{k_M}{i_o}$$

- Formation du composé $M X_n$ rapide :

$$E\ 1/2 = E_o^a + \frac{0,058}{\beta' n} \log K - \frac{0,058}{\beta' n} \log [X^-]_{sol} \quad (\beta' > \beta)$$

ou $$E_o^a + \frac{0,058}{\beta' n} \log K_s - \frac{0,058}{\beta' n} \log [X^-]_{sol} - \frac{0,058}{\beta' n} \log \frac{[M]_a}{2}$$

et $$\Delta E\ 1/2 = E\ 1/2 - E_o^a = \frac{0,058}{\beta' n} \log K - \frac{0,058}{\beta' n} \log [X^-]_{sol}$$

ou $$\frac{0,058}{n} \log K_s - \frac{0,058}{\beta' n} \log [X^-]_{sol} - \frac{0,058}{\beta n} \log \frac{[M]_a}{2}$$

k_M, i_M : Coefficient de diffusion et intensité du courant-limite de diffusion correspondant à l'oxydation de l'amalgame M (Hg)

i_o : Valeur absolue de l'intensité du courant au potentiel normal E_o^a

β, β' : Coefficients de transfert

$[M]_a$: Concentration du métal dans l'amalgame

$$K = \frac{[M^{n+}]\ [X^-]^n}{[M X_n]} \qquad K_s = [M^{n+}]\ [X^-]^n$$

CHAPITRE II.

RESULTATS OBTENUS.

I - ETUDE POLAROGRAPHIQUE DE L'AMALGAME DE BISMUTH.

A. - TRAVAUX ANTERIEURS.

Lorsque nous avons commencé cette étude (1959), nous avons relevé une vingtaine de publications relatives à l'amalgame de bismuth dont deux seulement donnaient des valeurs de potentiels de demi-vague anodiques. Au cours d'une étude consacrée à la détermination des constantes de dissociation de $BiCl_4^-$ et de BiOCl, FILIPOVIČ (20) avait déterminé les potentiels de demi-vague en présence d'ions chlorure, sulfate, nitrate, citrate, tartrate, et hydroxyle à différentes concentrations.

STROMBERG et ZELYANSKAYA (21) ont déterminé les potentiels de demi-vague d'un certain nombre d'amalgames, dont l'amalgame de bismuth, en présence de différents électrolytes mais nous n'avons pu avoir communication de ces travaux.

Aucun de ces auteurs n'avait relié la variation du potentiel de demi-vague à celle du pH. Nous nous étions donc plus particulièrement intéressée à cette question lorsqu'en 1961 nous avons eu connaissance d'une thèse soutenue en 1958 par R.E. BIGGERS (22) et intitulée : "Some electrochemical investigations with dilute bismuth amalgame used as dropping electrode". BIGGERS avait, entre autres problèmes, étudié longuement l'influence du pH sur la valeur des potentiels de demi-vague. Ses résultats étant assez différents des nôtres, nous reprendrons en détail la comparaison des courbes obtenues par BIGGERS et par nous-même après avoir exposé nos propres résultats.

B. - COURBE E 1/2 = f (pH) (23).

Rappelons que le pH de la solution est imposé en milieu acide par l'acide perchlorique 10^{-2} N à N , en milieu basique par la soude 5.10^{-3} N à N, ce, quel que soit l'amalgame étudié. Le problème du choix des solutions-tampons ne se pose que dans le domaine compris entre pH 3 et pH 11. Le bismuth ne donne pas de complexe amminé, ce que nous avons vérifié ; nous avons également constaté que la pyridine ne complexait pas Bi^{3+}. Nous avons donc fixé le pH à l'aide du couple $C_5H_5NH^+/C_5H_5N$ de pH 4 à pH 6 et à l'aide du couple NH_4^+/NH_3 de pH 8,3 à pH 10,3. L'ensemble des solutions-tampons utilisées, les potentiels de demi-vague déterminés dans les différents milieux, et la pente des transformées linéaires

$$\log \frac{i}{i_{Bi} - i} = f(E) \qquad \text{ou} \qquad \log (i_{Bi} - i) = f(E)$$

sont indiqués dans le tableau IV.

Quelques courbes i = f (E) sont reproduites figure 6. Elles correspondent toutes à un amalgame $1,2.10^{-2}$ N ; nous constatons que la hauteur du palier de diffusion n'est pas constante. Ceci peut être dû soit à la variation du coefficient de diffusion de Bi^{3+} en phase aqueuse, soit à la variation de la taille des gouttes de mercure avec la tension de polarisation , le pH, la nature du tampon etc...

Nous constatons également que les courbes intensité-potentiel se déplacent vers les potentiels négatifs lorsque le pH croît ; mettons en évidence ce déplacement en traçant la courbe E 1/2 = f (pH) (figure 7). Nous obtenons trois portions de droite :

De pH O à pH 2 , le potentiel de demi-vague est constant et égal à + 0,10 ± 0,01 V/E C S. Cette valeur est supérieure au potentiel normal du système Bi/Bi^{3+} (-0,02 V (24)). Elle est également supérieure au potentiel de demi-vague cathodique que nous observons dans le même domaine de pH : 0,00 V/ E C S. Le système $Bi(Hg)/Bi^{3+}$ n'est donc pas rapide en milieu acide.

A la réaction d'oxydation :

$$Bi(Hg) \longrightarrow Bi^{3+} + 3\,e$$

correspond une courbe intensité-potentiel d'équation :

$$E = E_o^a + \frac{0,019}{\beta} \log \frac{k_{Bi}}{i_o} + \frac{0,019}{\beta} \log \frac{i}{i_{Bi} - i}$$

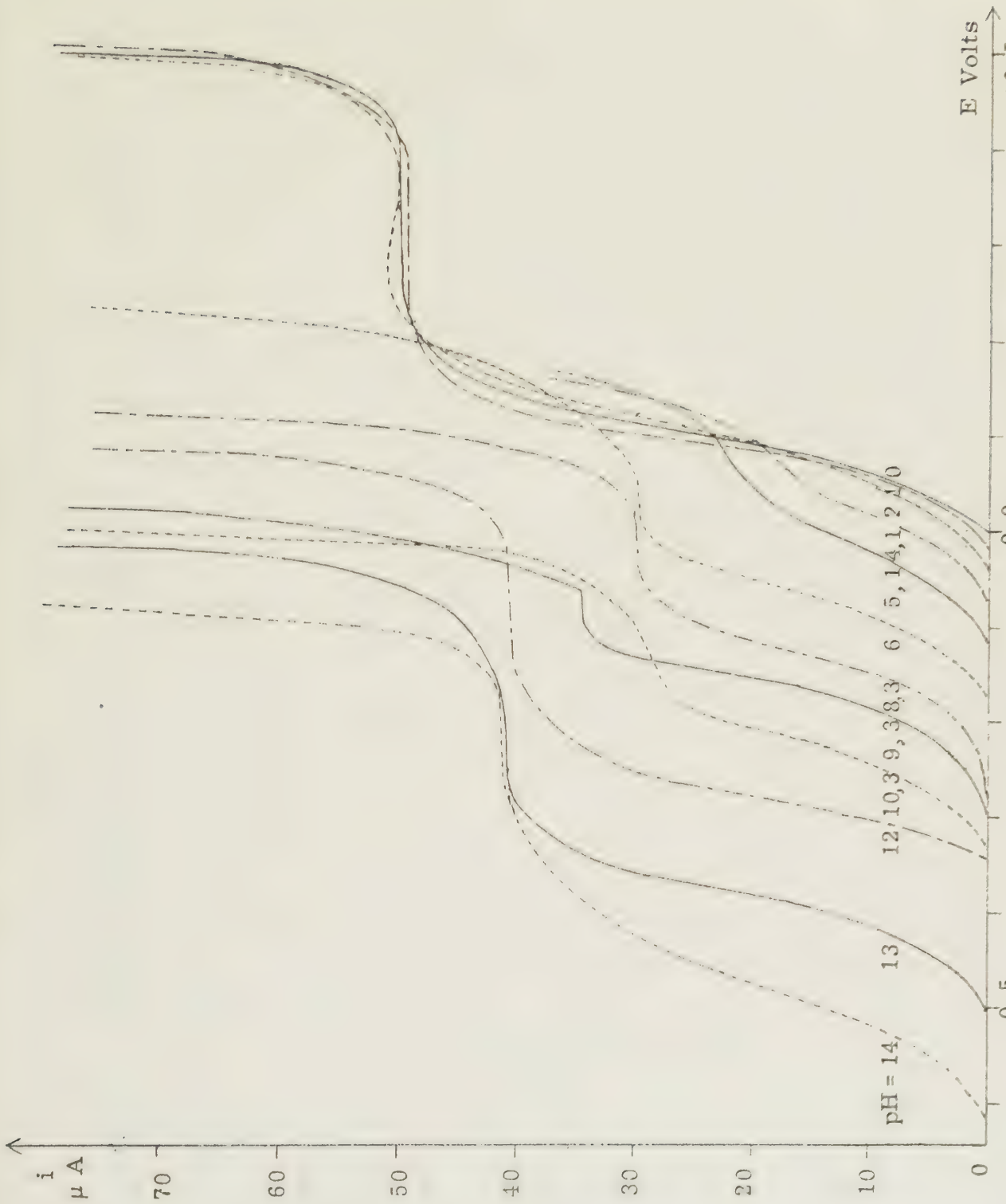


Figure 6. - Influence du pH sur la position des courbes i = f (E) relatives à l'oxydation de l'amalgame de bismuth en milieu tamponné.

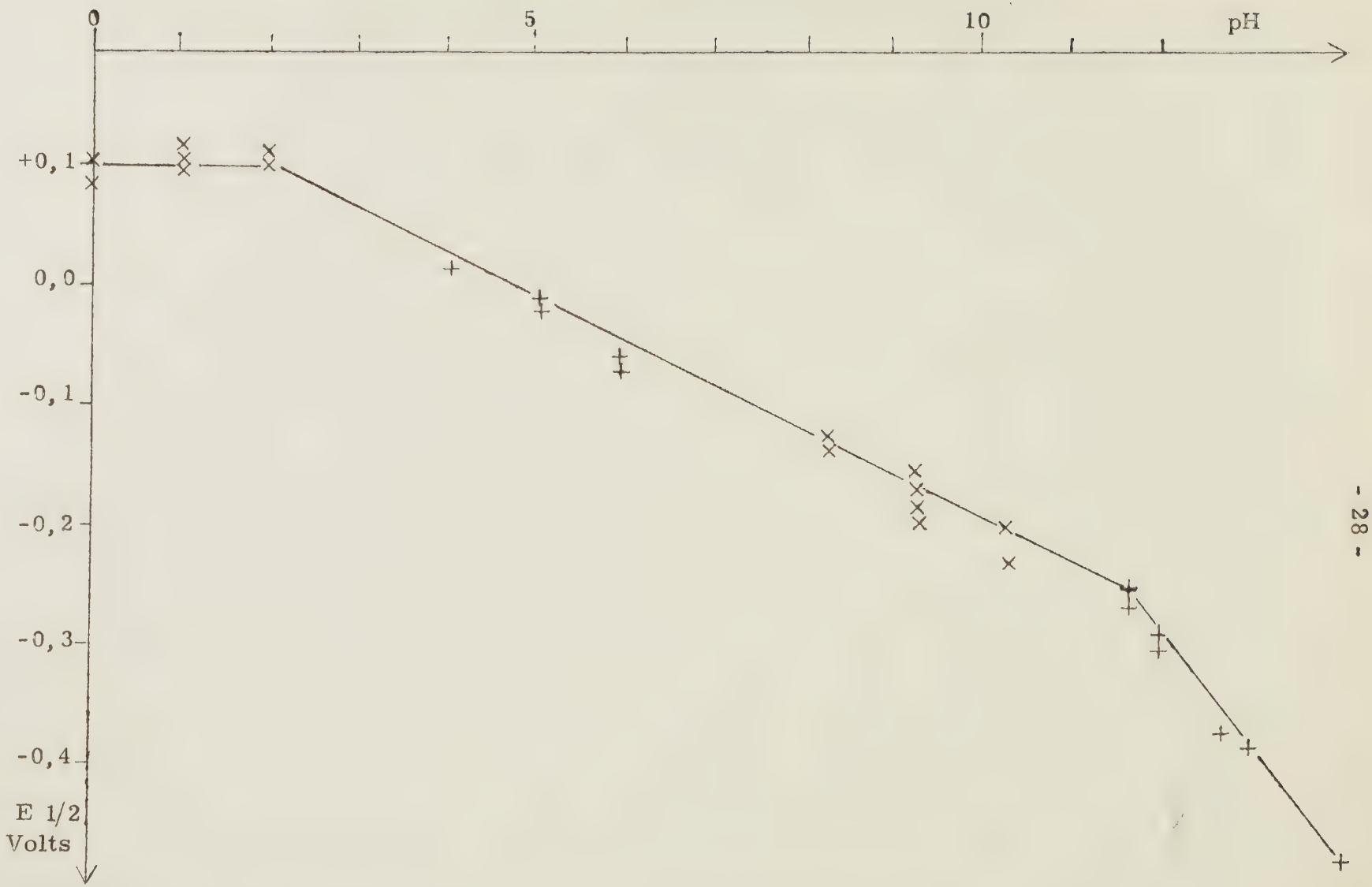


Figure 7. - Influence du pH sur la valeur du potentiel de demi-vague relatif à l'oxydation de l'amalgame de bismuth.

TABLEAU IV.

Influence du pH sur l'oxydation anodique de l'amalgame de Bismuth.

Solution - tampon	pH	E 1/2 an. en mV	Pente de la transformée linéaire en mV/un. log	Pente de la droite E 1/2 = f(pH) en mV/un. pH
$HClO_4$ N	0	+95 + 100 + 110	55	0
$HClO_4$ 10^{-1} N	1	+ 100 + 110 + 120	60	
$HClO_4$ 10^{-2} N	2	+ 100 + 110	75	
$C_5H_5NH^+/C_5H_5N$	4,1	+ 15	45	37,5 ± 10
	5,1	- 10 - 15	70	
	6	- 55 - 65	60	
NH_4^+/NH_3	8,3	- 130 - 120	55	
	9,3	- 150 - 165 - 180	65	
	10,3	- 200 - 225	60	
NaOH 5.10^{-3} N	11,7	- 245 - 260	110	92,5 ± 10
NaOH 10^{-2} N	12,0	- 280 - 290	120	
NaOH 5.10^{-2} N	12,7	- 370	85	
NaOH 10^{-1} N	13,0	- 380	70	
NaOH N	14,0	- 470	-	

Le coefficient β peut être déterminé à partir de la pente des transformées linéaires

$$\log \frac{i}{i_{Bi} - i} = f(E)$$

des courbes $i = f(E)$. Les pentes obtenues varient de 55 à 75 mV/un.log (Tableau IV).

Le coefficient β varie donc de 0,29 à 0,39 avec une valeur moyenne de 0,33.

A partir de pH 2 , le potentiel de demi-vague décroît comme $-0,037_5$ V/un. pH ; les ions Bi^{3+} s'hydrolysent en solution et donnent des ions basiques qu'on peut considérer comme un complexe entre Bi^{3+} et les ions OH^- de l'eau. Dans ce domaine, les pentes des transformées linéaires varient de 45 à 75 mV/un.log, la valeur moyenne étant 59 mV/un.log, ce qui donne pour β' une valeur légèrement inférieure à celle de β : 0,31. Nous observons un cas où le système étudié est lent et où la formation de complexes facilite l'oxydation de l'amalgame (sinon le potentiel de demi-vague resterait constant).

La formule des ions basiques du bismuth ne semble pas établie avec certitude, comme le prouvent les nombreux travaux concernant la formule des espèces ioniques existant en solution.

SWIFT (25) et SMITH (26) ont étudié les espèces ioniques dans une solution de Bi_2O_3 dans l'acide perchlorique et ont conclu à l'existence de BiO^+ ou $Bi(OH)_2^{2+3}$ en milieu peu acide et de $Bi(OH)^{2+}$ en milieu plus acide.

PRYZT et NAGEL (27) ont titré Bi^{3+} par OH^- et observé des cassures qu'ils ont attribuées à $Bi(OH)^{2+}$, $Bi(OH)_2^+$, $Bi_2(OH)_2^{2+}$ et $Bi(OH)_4O_3^{2+}$.

GRANER et SILLEN (28) supposent un mécanisme de réactions en chaînes :

$$Bi^{3+} + Bi^{3+} + H_2O \longrightarrow Bi_2O^{4+} + 2\,H^+$$

$$Bi_2O^{4+} + Bi^{3+} + H_2O \longrightarrow Bi_3O_2^{5+} + 2\,H^+$$

$$Bi_n\,O_{n-1}^{(n+2)+} + Bi^{3+} + H_2O \longrightarrow Bi_{n+1}\,O_n^{(n+3)+} + {}_2\,H^+$$

et déterminent le complexe le plus stable à différents pH.

Enfin, SOUCHAY et PESCHANSKY (29), après une étude très détaillée de l'hydrolyse du bismuth et de l'antimoine par différentes méthodes, proposent la formule $(BiO)_n^{n+}$ dans laquelle n peut être égal à 4, 5 ou 6 mais pas à 1, ni à 2, ni à 3.

Par la suite, GRANER et SILLEN (30) ont admis que la formule $(BiO)_n^{n+}$ était probable .

Si nous admettons cette formule, nous pouvons écrire la réaction d'oxydation de l'amalgame sous la forme :

$$n\ Bi(Hg) + n\ H_2O \longrightarrow (BiO)_n^{n+} + {}_{2n}\,H^+ + 3\,n\,e$$

La courbe intensité-potentiel correspondante a pour équation :

$$E = E_o^a + \frac{0,019}{\beta'} \log K_n - \frac{0,019}{\beta'} \log \frac{k_{Bi}}{i_o} - \frac{0,038}{\beta'} pH - \frac{0,019}{\beta'} \log \frac{i}{i_{Bi} - i}$$

et le potentiel de demi-vague pour valeur :

$$E\ 1/2 = E_o^a + \frac{0,019}{\beta'} \log \frac{k_{Bi}}{i_o} - \frac{0,019}{\beta'} \log K_n - \frac{0,038}{\beta'} pH$$

K_n étant la constante de dissociation de $(BiO)_n^{n+}$

Nous constatons que le potentiel de demi-vague devrait décroître comme

$$- \frac{0,038}{\beta'} pH \text{ , soit } - 0,122\ pH \ (\ \beta' \text{ moyen} = 0,31),$$

alors que la pente expérimentale est $-0,037_5$ V/un. pH.

Nous pouvons penser que ce désaccord provient du choix de la formule $(BiO)_n^{n+}$. Bien que SOUCHAY et PESCHANSKY (29) signalent que la méthode polarographique est inadéquate pour la détermination de la formule des ions basiques du bismuth, nous avons quand même tenté de déterminer une formule du type :

$$\left[Bi_x (OH)_y \right]^{3x-y}$$

qui corresponde à la pente expérimentale $-0,037_5$ V/un. pH de la courbe E1/2 = f (pH) dans le domaine s'étendant de pH 2 à pH 11,5.

Nous obtenons :

$$- \frac{0,058\ y}{\beta'\ n\ x} = - 0,037_5$$

Ce qui donne $y/x = 0,6$ d'ou la formule $Bi_5(OH)_3^{2-}$ qui ne correspond à aucune espèce connue en solution. Il est donc impossible de formuler mathématiquement les résultats obtenus selon les équations que nous indiquons dans l'annexe 1 de cette étude.

Au delà de pH 11,5, la courbe E 1/2 = f (pH) est une droite de pente $-0,092_5$ V/un. pH. La pente des transformées linéaires log $(i_{Bi} - i)$ = f (E) varie de 110 à 70 mV/un. log (tableau IV) ce qui donne à β' les valeurs 0,58, 0,63, 0,45 et 0,37. En milieu NaOH N la transformée n'est pas linéaire. Le système $Bi(Hg)/Bi^{3+}$ n'est donc pas rapide en milieu alcalin.

La réaction d'oxydation :

$$Bi(Hg) + {}_3\,OH^- \longrightarrow Bi(OH)_3 \downarrow + 3\,e$$

correspond donc à une courbe $i = f(E)$ du type :

$$E = E_o^a + \frac{0,019}{\beta'} \log \frac{k_{Bi}}{i_o} - \frac{0,019}{\beta'} \log K_s - \frac{0,058}{\beta'} pH - \frac{0,019}{\beta'} \log \frac{i_{Bi} - i}{k_{Bi}}$$

avec :

$$E\ 1/2 = E_o^a + \frac{0,019}{\beta'} \log \frac{k_{Bi}}{i_o} - \frac{0,019}{\beta'} \log K_s - \frac{0,058}{\beta'} pH$$

D'après la valeur $-0,092_5$ V/un. pH de la pente de la droite $E\ 1/2 = f(pH)$, nous calculons $\beta' = 0,62$. Cette valeur concorde avec celles que nous obtenons d'après la pente des courbes $\log (i_{Bi} - i) = f(E)$ en milieu NaOH 5.10^{-3} et 10^{-2} N mais non avec celles obtenues en milieu $5,10^{-2}$ et 10^{-1} N. Il est probable que dans ces milieux la précipitation de $Bi(OH)_3$ à la surface de la goutte transforme partiellement l'électrode en résistance morte, ce qui déforme les courbes intensité-potentiel.

En conclusion de cette étude, nous constatons que le système $Bi(Hg)/Bi^{3+}$ est lent dans tout le domaine de pH.

C. - INFLUENCE DE LA FORMATION DE COMPLEXES ET DE PRECIPITES SUR LA VALEUR DU POTENTIEL DE DEMI-VAGUE.

L'influence du pH étant connue, nous avons étudié l'influence des ions susceptibles de complexer ou de précipiter Bi^{3+}.

Dans chaque cas, nous avons fait varier la concentration de l'ion complexant tout en maintenant le pH constant à l'aide des solutions tampons précédemment utilisées, ou, chaque fois que possible, à l'aide des ions étudiés eux-mêmes (tampon $CH_3\,CO_2H/CH_3CO_2^-$ pour l'étude des complexes acétiques.... etc.). Nous constatons que le potentiel de demi-vague diminue quand la concentration des ions étudiés croît. En augmentant graduellement cette concentration, on peut obtenir, à pH constant, toutes les valeurs de potentiel comprises entre E 1/2 min. donné par la courbe $E1/2 = f(pH)$ et E1/2 max correspondant à la concentration maximale en ion complexant. Cette concentration maximale est imposée, soit par la solubilité de l'ion étudié (borax, phosphate), soit par la valeur 1 que nous nous sommes fixée pour la force ionique. Ainsi, à pH 4,8 E1/2 min relevé sur la courbe $E\ 1/2 = f(pH)$ a pour valeur -0,01 V. En présence de $CH_3\,CO_2^-$ M, E 1/2 max est égal à -0,19 V. Entre ces deux valeurs, on peut obtenir

tous les potentiels intermédiaires en faisant varier la concentration des ions $CH_3 CO_2^-$ de 0 à 1 M à pH constant. Ainsi, pour $[CH_3 CO_2^-] = 10^{-1}$ M, nous obtenons $E 1/2 = -0,07_5$ V. Nous avons rassemblé dans le tableau V, les valeurs E 1/2 max obtenues pour les différents ions étudiés.

Nous constatons que l'abaissement $\Delta E 1/2$ du potentiel de demi-vague est d'autant plus grand que le complexe formé est plus stable ou le précipité moins soluble, le plus grand déplacement étant dû à la présence d'ions pyrophosphoriques.

Au cours de cette étude de l'influence de la formation de complexes ou de précipités sur la position de la courbe d'oxydation de Bi(Hg), nous avons fait un certain nombre d'observations :

- En présence de tampon $H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}$ (pH 7,2), nous n'avons pas obtenu de courbe i = f (E) mais une droite continuellement croissante. Il se produit vraisemblablement le même phénomène qu'en milieu NaOH N : la formation de précipité à la surface de l'électrode la transforme en résistance morte et l'on enregistre une loi d'Ohm V = R I.

- En présence de tampon HCO_3^-/CO_3^{2-} (pH 9,3) et de tampon HPO_4^{2-}/PO_4^{3-} (pH 12), les potentiels de demi-vague obtenus se situent sur la courbe E 1/2 = f (pH). La formation de carbonate ou de phosphate n'intervient pas dans les réactions à l'électrode, les tampons jouant uniquement le rôle de tampons de pH. Nous retrouvons une propriété analytique connue du bismuth: le carbonate et le phosphate ne sont pas moins solubles que l'hydroxyde.

- REILLEY, SCRIBNER et TEMPLE (31) affirment avoir mis en évidence un complexe BiY^- entre Bi^{3+} et l'acide éthylène diamine tétracétique H_4Y en milieu HNO_3 10^{-2} N , la réduction de ce complexe donnant une vague bien définie de potentiel de demi-vague -0,35 V environ.

Nous avons étudié l'oxydation de Bi (Hg) dans les mêmes conditions: le potentiel de demi-vague observé est pratiquement le même en l'absence de complexon (E 1/2 an. = + 0,03 V) et en présence de complexon $2,5.10^{-2}$ M (E 1/2 an = - 0,01 V).

En milieu H_2Y^{2-}/HY^{3-} (pH 6,2) le potentiel de demi-vague obtenu se situe sur la courbe E 1/2 = f (pH).

En milieu HBO_2/BO_2^- (pH 9,3) ou NaOH 10^{-1} N les courbes i = f (E) sont les mêmes en présence ou en l'absence de complexon.

Si donc il existe un complexe BiY^- sa formation est lente et ne déplace pas les équilibres à l'électrode.

- En présence de tampons citrate et oxalate, nous n'avons pu tracer les polarogrammes, l'écoulement de l'amalgame à travers le capillaire donnant un jet continu au lieu du goutte à goutte habituel. Les valeurs E 1/2 indiquées

TABLEAU V.

Influence de la formation de complexes ou de précipités sur l'oxydation anodique de l'amalgame de Bismuth.

Solution	pH	E 1/2 en mV	Pente de la transformée en mV/un. log	pK ou pK_s	ΔE 1/2 obs. en mV	ΔE 1/2 calc. en mV
HNO_3 N	0	+ 30	35	+2,18	- 70	- 75
H_2SO_4 N	0	00	-	-	-100	-
H Cl N	0	- 90	25	+7,56	-190	-190
H Br N	0	-150	-	-	-250	-
$ClCH_2CO_2H/ClCH_2CO_2^-$ $\mu = 1$	2,7	- 80	-	-	-180	-
HCO_2H/HCO_2^- $\mu = 1$	3,7	-115	-	-	-215	-
$HC_2O_4^-/C_2O_4^{2-}$ $\mu = 1$	4,1	-140	-	-	-240	-
$CH_3CO_2H/CH_3CO_2^-$ $\mu = 1$	4,8	-175	-	-	-275	-
$HC_6H_5O_7^{2-}/C_6H_5O_7^{3-}$ $\mu = 1$	5,5	-130	-	-	-230	-
$H_2P_2O_7^{2-}/HP_2O_7^{3-}$ $\mu = 1$	6,6	-195	-	-	-295	-
HBO_2/BO_2 sat. dans $NaClO_4$ M	9,3	-175	-	-	-275	-

au tableau V ont été obtenues à partir de chronoampérogrammes.

- En présence d'ions iodure 10^{-3}, 10^{-2}, 10^{-1} N dans H_2SO_4 N, les courbes i = f (E) sont très mal définies et très irrégulières. De plus, les composés formés avec Hg^{2+} étant plus stables que les composés analogues de Bi^{3+} la courbe d'oxydation du mercure se déplace vers les potentiels négatifs plus vite que celle du bismuth et la longueur du palier de diffusion correspondant à l'oxydation de Bi(Hg) diminue au fur et à mesure que $[I^-]$ croît. Pour $[I^-] = 1$, on n'observe plus que la courbe d'oxydation du mercure à -0,4 V environ.

Nous avons observé un phénomène analogue en présence d'ions sulfure : palier de diffusion très mal défini, disparaissant pour $[S^{2-}] = 5.10^{-1}$ N dans NaOH N : le polarogramme se réduit alors à la courbe d'oxydation du mercure à -1,05 V environ.

- L'accord entre nos valeurs et celles de FILIPOVIČ (20) est satisfaisant :

Solution	HCl N	H_2SO_4 N	HNO_3 N
FILIPOVIČ	-0,093 V	+0,01 V	+0,023 V
Nos valeurs	-0,09 V	0,00 V	+0,03 V

- Enfin, dans les deux cas où les constantes de dissociation du composé formé sont connues, nous avons calculé le déplacement ΔE 1/2 calc. à l'aide des formules indiquées pages 22 et 23 en supposant qu'il se formait un complexe BiX_n avec n maximum puisque $[X^-]_{sol}$ est grand devant $[Bi]_a$. L'expression $\frac{0,058}{\beta n}$ est égale à la pente de la transformée linéaire de la courbe $i = f(E)$ et $K^{\beta n}$ et K_s sont relevées dans les tables de BJERRUM, SCHWARZENBACH et SILLEN (32). L'accord entre ΔE 1/2 calc et ΔE 1/2 th (cf. tableau V) est très satisfaisant.

D. - CAS PARTICULIER DES SOLUTIONS ALCALINES NON TAMPONNEES(33).

Dans tout ce qui précède, nous avons supposé que la concentration des ions susceptibles de précipiter ou de complexer Bi^{3+} était grande devant celle du bismuth dans l'amalgame ($[Bi]_a$). Dans ce qui suit, au contraire, nous étudions le cas où $[X^-]$ et $[Bi]_a$ sont du même ordre de grandeur :

$$[OH^-] = x\ [Bi]_a \quad \text{avec} \quad 0 < x < 3 .$$

Les équations des vagues théoriques sont établies dans l'annexe 1 de cette étude. Rappelons qu'il faut considérer deux limitations possibles du courant de diffusion : par la vitesse de diffusion des ions OH^- dans la solution ou par celle du bismuth dans le mercure.

Tant que $[OH^-] < 3\ [Bi]_a$ ($x < 3$) c'est d'abord la diffusion des ions OH^- qui limite le courant ; on observe une première vague de hauteur :

$$i_{OH^-} = k_{OH^-}\ [OH^-] = k_{OH^-} \times [Bi]_a$$

puis une deuxième, limitée par la diffusion du bismuth dans le mercure de hauteur :

$$i_{Bi} = k_{Bi}\ (3 - x)\ [Bi]_a$$

etde potentiel de demi-vague voisin de celui observé en présence d'électrolyte indifférent.

Si k_{OH^-} et k_{Bi} sont du même ordre de grandeur la hauteur totale $i_{OH^-} + i_{Bi}$ doit rester sensiblement constante.

Nous avons vérifié ces résultats pour un amalgame $2,5.10^{-3}$ N et des solutions dont la concentration en OH^- variait de 10^{-4} N à 5.10^{-3} N (ces solutions ont été dégazées avant dilution et conservées sous atmosphère d'azote de façon à éliminer l'influence du gaz carbonique dissous).

Les courbes obtenues sont représentées figure 8.

Tant que $[OH^-] \leq 9.10^{-4}$ N (courbes 2 à 5), nous observons effectivement les deux vagues prévues par le calcul ; la première devant être limitée par la vitesse de diffusion des ions OH^- dans l'eau, la deuxième par celle du bismuth dans l'amalgame. Pour nous en assurer, nous avons tracé les courbes $i_{OH^-} = f[OH^-]$ et $i_{Bi} = f[OH^-]$ en relevant sur chaque courbe les valeurs i_{OH^-} et i_{Bi} au milieu des paliers de diffusion. Fig. 9a Nous constatons que la hauteur du premier palier croît linéairement en fonction de la concentration en OH^- tandis que la hauteur totale du second reste constante.

A partir de $[OH^-] = 1,15.10^{-3}$ N, le phénomène s'inverse : la première vague garde une hauteur constante tandis que le palier de la seconde s'élève au fur et à mesure que $[OH^-]$ croît. Courbes 6 et 7. Fig. 8 .

Si nous prolongeons au-delà de $[OH^-] = 1,15.10^{-3}$N les courbes $i = f[OH^-]$ (Fig. 9b), nous constatons que la hauteur totale de la seconde vague croît linéairement en fonction de $[OH^-]$.

Ceci ne s'explique que si la première vague correspond à l'oxydation du bismuth et la seconde à celle du mercure en présence de soude en excès, cette dernière réaction se produisant sensiblement au même potentiel que l'oxydation du bismuth en milieu neutre non tamponné (Courbe 1 - Figure 8).

Lorsque $[OH^-]$ devient grande par rapport à $[Bi]_a$ (courbes 8, 9 , et 10), le palier de la seconde vague est rejeté hors du domaine d'intensité exploré et l'on retrouve en milieu NaOH 5.10^{-3} N à N la vague unique précédemment observée.

L'examen détaillé de la figure 9 appelle un certain nombre de remarques :

a) Les droites a et b tracées pour le premier palier se coupent à la même abscisse que les droites tracées pour le second palier, ce qui prouve bien que la deuxième vague des courbes 6 et 7 (Fig. 8) est due à la soude en excès.

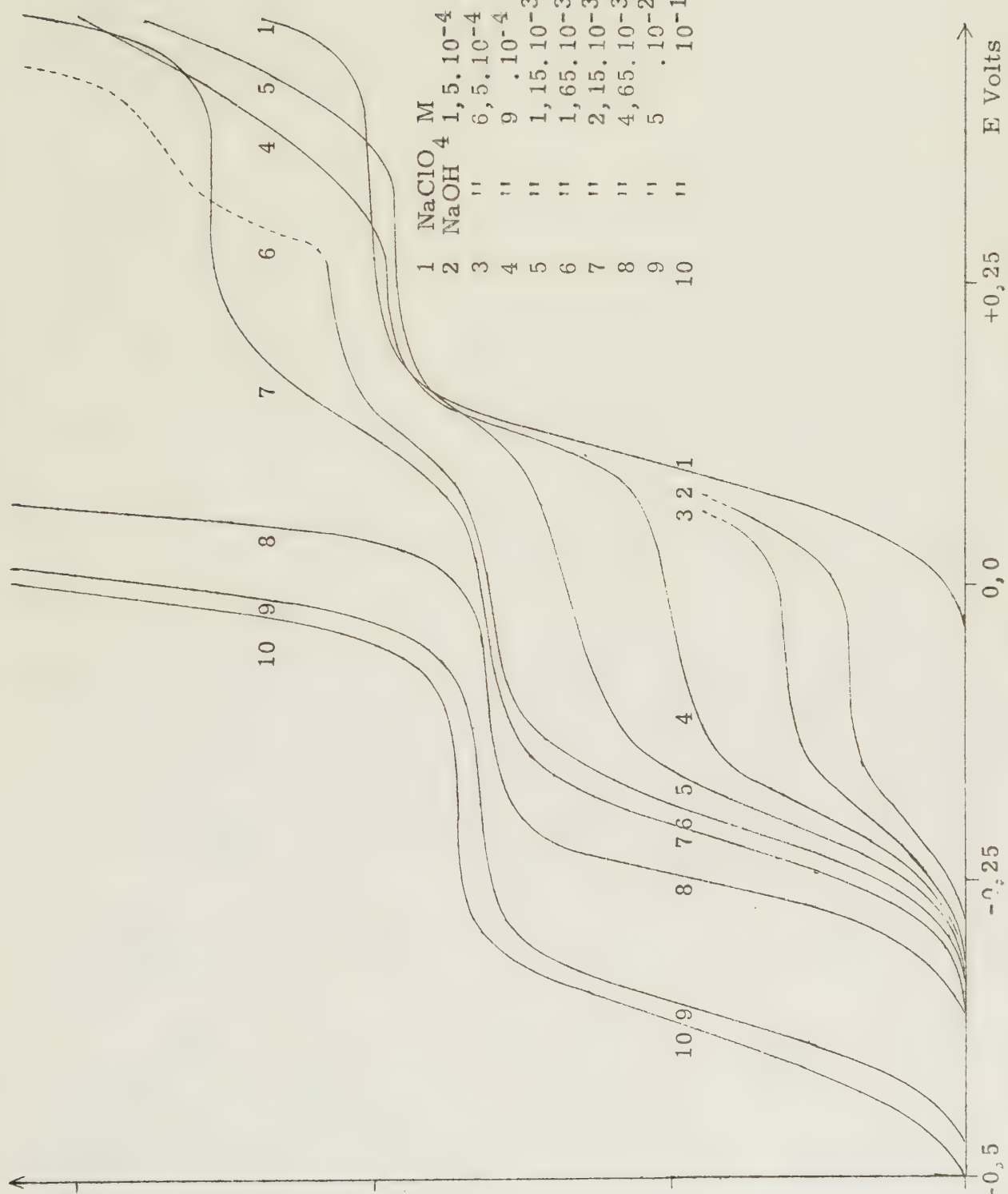


Figure 8. - Influence du pH sur la position des courbes i = f (E) relatives à l'oxydation de l'amalgame de bismuth en milieu alcalin non tamponné.

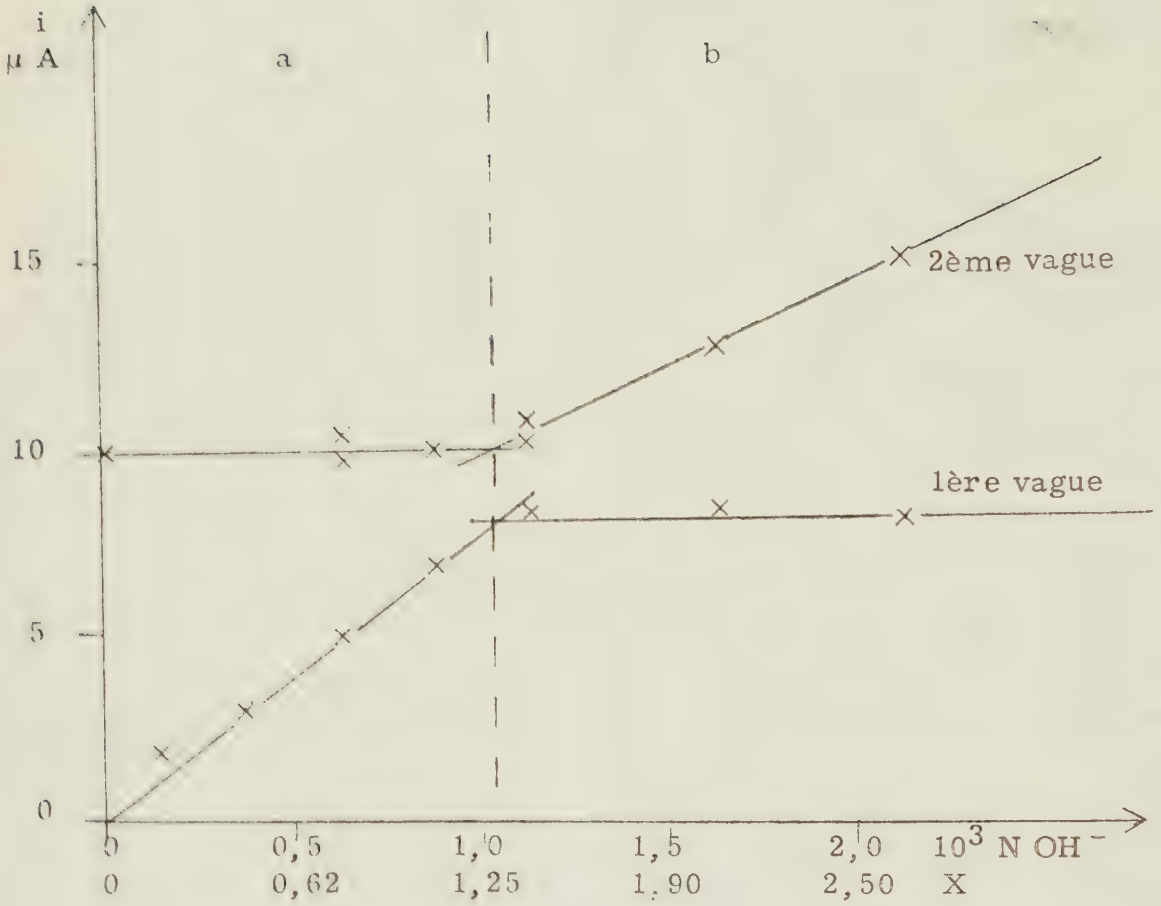


Figure 9. - Variation, en fonction de $[OH^-]$, de la hauteur de palier des vagues i = f (E) relatives à l'oxydation de l'amalgame de bismuth en milieu alcalin non tamponné.

b) Cette intersection devrait se trouver à $x = n = 3$ si les coefficients de diffusion des ions OH^- dans l'eau et du bismuth dans l'amalgame étaient égaux. Cette hypothèse est certainement inexacte puisque les ions OH^- possèdent dans l'eau une mobilité exceptionnelle tandis que les coefficients de diffusion des métaux dans le mercure sont voisins de ceux de l'ion métallique correspondant dans l'eau. Il est donc normal que l'abscisse du point d'intersection des courbes soit inférieure à 3 ($x = 1,31$).

c) La pente des droites $i_{OH^-} = f\ [OH^-]$ n'est pas la même pour le premier et le second palier. Ceci peut être dû à une différence entre les vitesses de précipitation de $Bi(OH)_3$ et de HgO ou à la variation du temps de goutte de l'électrode avec la tension de polarisation (5,04 sec. à -0,05 V et 4,30 sec à +0,25 V)

E. - DISCUSSION DES RESULTATS OBTENUS PAR BIGGERS.

En 1961, nous nous sommes procuré la thèse de R.E. BIGGERS(22) intitulée : "Some electrochemical investigations with dilute bismuth amalgams used as dropping electrode" (1958).

Le premier chapitre de cette thèse concerne la décomposition de l'amalgame dilué : cinétique de la réaction, analyse, viscosité et constitution de l'amalgame.

Le dernier chapitre est consacré à l'influence des anions suivants sur l'irréversibilité du système Bi/Bi^{3+} en milieu perchlorate : chlorure, bromure, iodure, citrate, tartrate, acétate, nitrate, borate, thiocyanate, sulfate, phosphate. L'auteur étudie l'influence de ces anions à des concentrations variant entre 10^{-6} et 10^{-2} M sur la différence E 1/2 an - E 1/2 cath. Nous avons étudié l'influence de la plupart de ces anions sur la valeur E 1/2 an, les concentrations variant de 10^{-2} M à M. Il n'est donc pas possible de comparer nos résultats et ceux de BIGGERS dans ce domaine.

En revanche, la comparaison est possible avec les résultats du chapitre intermédiaire où BIGGERS étudie la formation de complexes du bismuth dans différents milieux aqueux et en particulier l'hydrolyse des ions Bi^{3+} en milieu tamponné et non tamponné.

Signalons à ce sujet que BIGGERS ne donne pas au mot "tamponné" la signification généralement admise puisqu'il parle de "valeurs E 1/2 de pH 0,4 à pH 1,6 obtenues dans des solutions non tamponnées" (p. 135). Ces solutions sont, au sens où nous l'entendons, tamponnées en ions H^+ par rapport à l'amalgame de bismuth 10^{-3} à 10^{-4} M utilisé. BIGGERS a donc étudié l'hydrolyse du bismuth en milieu "non tamponné" : KNO_3 + HNO_3 de pH 1,58 à 3,12 ; puis dans deux milieux "tamponnés" : acétate 0,2 M + tétraborate 0,2 M + sulfate 0,2 M + soude ou acide sulfurique pour ajuster le pH ,

en premier lieu (courbe B_1), puis ensuite phosphate 0,2 M + sulfate 0,2 M + acide sulfurique ou soude (courbe B_2). Les courbes E 1/2 = f (pH) obtenues dans ces deux milieux diffèrent l'une de l'autre ; elles sont toutes deux beaucoup plus complexes que la courbe B que nous avons obtenue. Comparons ces trois courbes ramenées à la même échelle (Fig. 10). Nous constatons qu'à partir de pH 9 les trois courbes sont pratiquement parallèles ; le décalage est vraisemblablement dû à l'estimation du pH (surtout de pH 11 à pH 14) : nous avons assimilé pH et 14 - log $[OH^-]$ alors que Biggers a corrigé à l'aide des tables du fournisseur, les chiffres indiqués par l'électrode en verre qu'il utilisait.

En milieu acide et neutre, les courbes de Biggers se situent à des potentiels inférieurs à ceux de notre courbe, ce qui indique la formation de complexes. Ceci s'explique par la nature du milieu utilisé par Biggers et dont le choix n'est pas des plus satisfaisants ; l'auteur lui-même constate que " les ions en solution, donc la force ionique, varient avec le pH"... et qu'il est malheureux qu'on ne puisse pas employer d'autres tampons mais (que) tous les tampons usuels forment plus ou moins des complexes avec Bi^{3+}" (p.139).

C'est aussi le cas des tampons utilisés par Biggers : nous avons mis en évidence l'existence de complexes, peu stable avec les ions sulfate, beaucoup plus stable avec les ions acétate, et Biggers lui-même, dans la suite de sa thèse constate "qu'un complexe est probablement formé" en présence d'acétate (p. 350) et que "le sulfate donne un complexe aussi stable que le nitrate" (p. 181).

Par ailleurs, l'effet tampon d'un couple acide-base n'étant sensible que dans un domaine de deux unités de pH autour du pK, la plupart des solutions de Biggers ne sont pas tamponnées. Ainsi, dans le cas du milieu acétate-tétraborate, on peut dire, en première approximation, que le pH est maintenu constant de 0, à 2, de 4 à 6, de 8 à 10, et de 12 à 14. Si l'on admet, ce qui est vraisemblable, que l'abaissement du potentiel de demi-vague Δ E 1/2 est dû à l'influence de HSO_4^- de pH 0 à pH 2, de $CH_3CO_2^-$ de pH 4 à pH 6, de BO_2^- de pH 8 à pH 10, on constate d'après le tableau VI que les résultats de Biggers concordent assez bien avec les nôtres.

En dehors des zones 0-2, 4-6, 8-10 et 12-14 où le pH est maintenu constant, l'hydrolyse de Bi^{3+} ou la formation de complexes acidifie localement la solution au voisinage de l'électrode, les courbes intensité-potentiel obtenues sont déformées et la valeur du potentiel de demi-vague n'a plus aucune signification.

Dans ces conditions, les courbes E 1/2 = f (pH) obtenues par Biggers traduisent la somme des influences conjuguées du pH, de la force ionique, de la formation de complexes et nous pensons que l'auteur n'était pas en droit de les utiliser pour identifier - tant bien que mal - les ions hydrolysés du bismuth et encore moins pour calculer leurs constantes de stabilité. Ces courbes permettent uniquement de prévoir le pouvoir réducteur de l'amalgame dans le milieu complexe choisi, renseignement dont Biggers semble se désintéresser totalement.

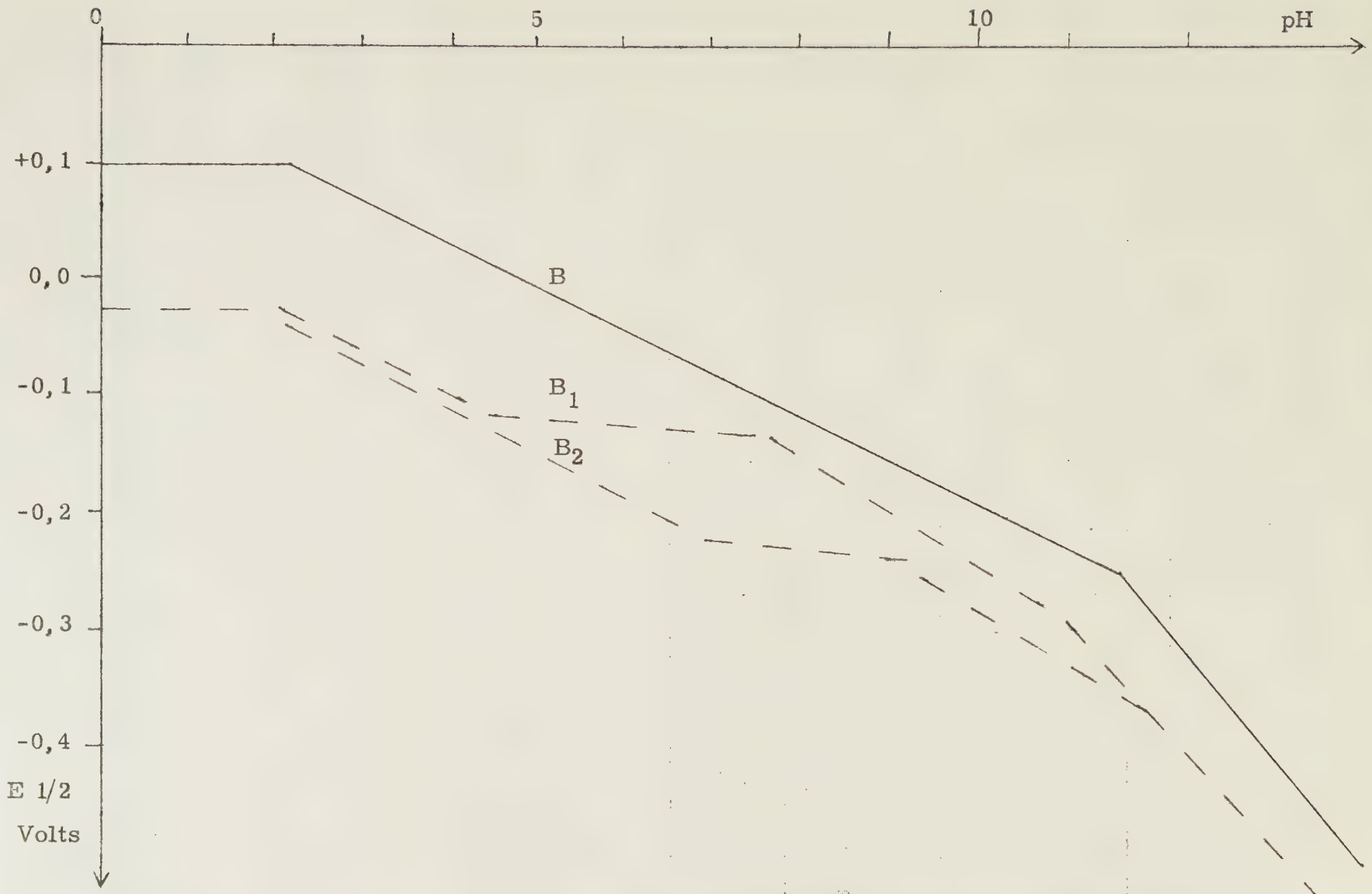


Figure 10. - Comparaison des courbes E 1/2 = f (pH) obtenues par R.E. BIGGERS et par nous-même :

B : : notre courbe

B_1 ; B_2 : courbes de R.E. BIGGERS.

TABLEAU VI.

Solution	R.E. BIGGERS	Nos valeurs
H_2SO_4 N		0,00 V
H_2SO_4 N + SO_4^{2-} 0,2 M	- 0,030 V	
10^{-1} M		$- 0,07_5$ V
$CH_3CO_2^-$ 0,2 M	- 0,120 V	
M		- 0,19 V
$B_4O_7^{2-}$ 0,2 M	- 0,200 V	
Saturé		$- 0,17_5$ V

II - ETUDE POLAROGRAPHIQUE DE L'AMALGAME DE PLOMB.

Les seules valeurs que nous ayons relevées sont dues à FURMAN et COOPER (34) qui ont déterminé les potentiels de demi-vague anodiques et cathodiques en présence de KCl 0,1 M (E 1/2 an = - 0,39 V), de HCl 0,1 M (E 1/2 an = - 0,39 V), de NaOH N (E1/2 an = - 0,76 V) et de tartrate de sodium et potassium 0,5 M (E 1/2 an = - 0,49 V).

A. - ECOULEMENT DE L'AMALGAME A TRAVERS LE CAPILLAIRE.

L'amalgame de plomb mouille le verre et nous avons éprouvé certaines difficultés à régulariser l'écoulement goutte à goutte à travers le capillaire : la couche d'amalgame qui adhère au verre freine l'écoulement et provoque périodiquement l'obstruction du capillaire. Nous avons dû laver le capillaire à l'acide nitrique concentré après chaque tracé de courbe i = f (E). Parfois, même, le capillaire se bouchant en cours d'expérience, nous avons dû diminuer la durée des enregistrements en ramenant la vitesse de polarisation à sa valeur d'origine (200 mV/min) ce qui déforme les courbes (cf. les courbes à pH 9,3 et 12,7 de la figure 11). Ayant ultérieurement mis au point l'enregistrement des courbes par chronoampérométrie linéaire, nous avons réexaminé par cette méthode les solutions pour lesquelles les polarogrammes obtenus n'étaient pas exploitables.

B. - COURBE E 1/2 = f (pH) (35).

Nous avons constaté que l'hexaméthylène tétramine, l'hydrazine et l'ammoniaque ne complexaient pas Pb^{2+}. Nous avons donc fixé le pH de la solution par addition du mélange $H(CH_2)_6N_4^+/(CH_2)_6N_4$ de pH 4 à pH 6, du mélange $NH_2 - NH_3^+/NH_2-NH_2$ de pH 6,9 à pH 8,95 et du mélange NH_4^+/NH_3 de pH 8,3 à pH 10,3.

L'ensemble des solutions-tampons utilisées ainsi que les potentiels de demi-vague déterminés dans ces différents milieux et la pente des transformées linéaires

$$\log \frac{i}{i_{Pb} - i} = f(E) \quad \text{ou} \quad \log (i_{Pb} - i) = f(E)$$

sont donnés dans le tableau VII.

Les courbes i = f (E) obtenues sont bien définies en milieu acide ou très alcalin ; aux pH intermédiaires elles sont souvent irrégulières (Fig. 11) et le palier de diffusion n'est pas très net. Ces courbes correspondent toutes à

TABLEAU VII.

Influence du pH sur l'oxydation anodique de l'amalgame de Plomb.

Solution - tampon	pH	E 1/2 an. en mV	Pente des transformées linéaires en mV/un. log	Pente de la courbe E 1/2 = f (pH) en mV/un. pH
$HClO_4$ N	0	- 335 - 355	50	
" 10^{-1} N	1	- 345	50	
" 10^{-2} N	2	- 345	50	0
$H(CH_2)_6 N_4^+ / (CH_2)_6 N_4$	4	- 345	45	
	5	- 335	55	
	6	- 345	40	
$NH_2-NH_3^+ / NH_2-NH_2$	6,9	- 420	-	
	$7,8_5$	- 440 - 445	-	
	$8,9_5$	- 455 - 470	-	
NH_4^+ / NH_3	8,3	- 435 - 440	-	
	9,3	- 470 - 485	-	50 ± 10
	10,3	- 525	-	
NaOH 5.10^{-2} N	12,7	- 630	-	
10^{-1} N	13,0	- 660	-	
3.10^{-1} N	$13,4_5$	- 675 - 690	40	
5.10^{-1} N	13,7	- 700	30	120 ± 10
N	14,0	- 745 - 755	30	

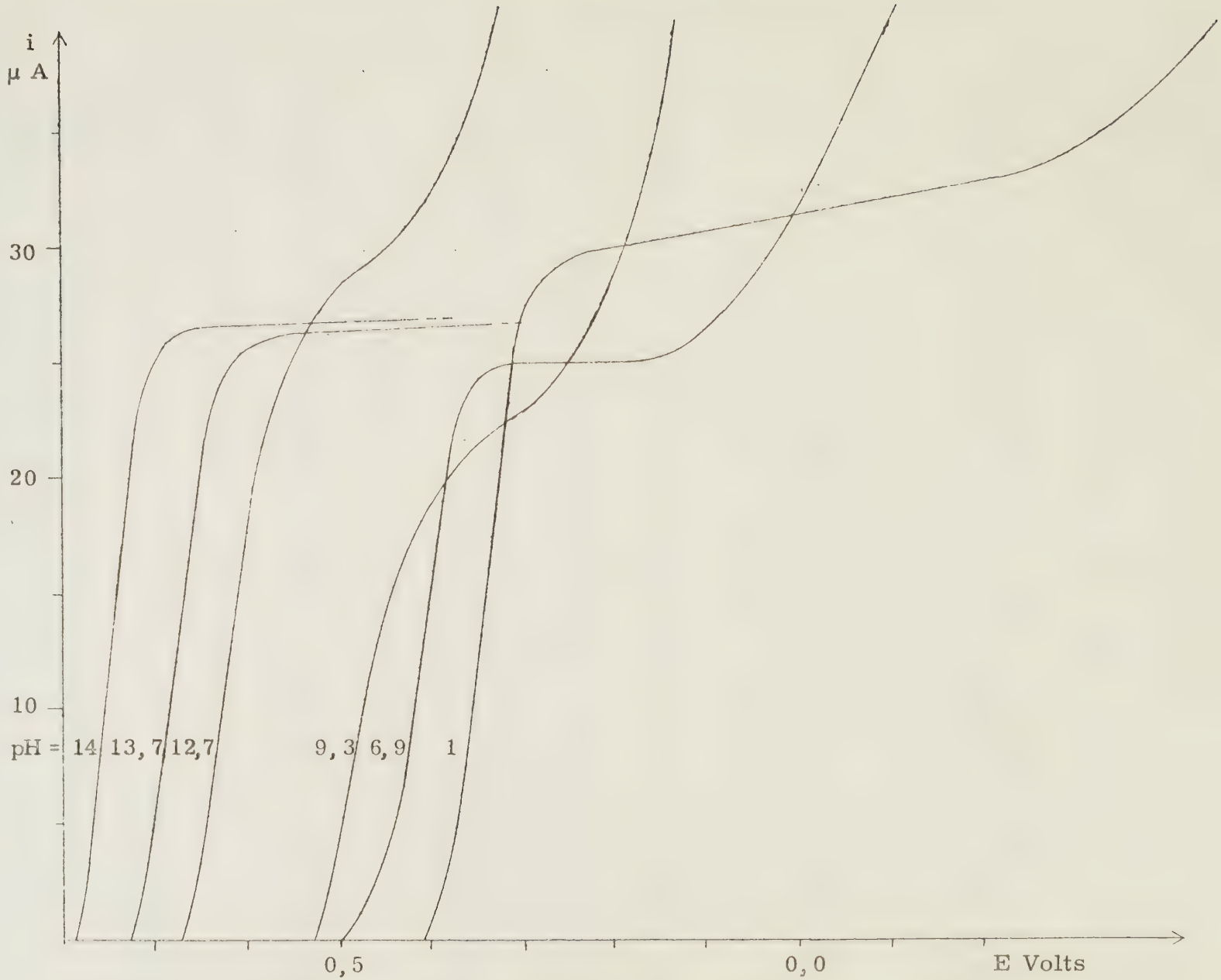


Figure 11. - Courbes i = f (E) relatives à l'oxydation de l'amalgame de plomb en milieux tamponnés.

un amalgame 10^{-2} N. Nous constatons donc que le courant de diffusion n'est pas constant, les variations étant cependant moins importantes que celles observées avec Bi(Hg). A partir des valeurs E 1/2 an relevées sur ces courbes, nous pouvons mettre en évidence la variation de E1/2, en fonction du pH. La courbe obtenue comprend trois parties (Fig. 12).

De pH 0 à pH 6,5, le potentiel de demi-vague est constant et égal à $-0,34_5 \pm 0,01$ V. Cette valeur est un peu supérieure au potentiel de demi-vague cathodique que nous déterminons dans le même milieu : $-0,38 \pm 0,01$ V, le système $Pb(Hg)/Pb^{2+}$ n'est donc pas tout à fait rapide.

A la réaction d'oxydation :

$$Pb\,(Hg) \longrightarrow Pb^{2+} + 2\,e$$

correspond donc une courbe intensité-potentiel du type :

$$E = E^a_o + \frac{0,029}{\beta} \log \frac{k_{Pb}}{i_o} + \frac{0,029}{\beta} \log \frac{i}{i_{Pb} - i}$$

dont le potentiel $E\ 1/2 = E^a_o + \frac{0,029}{\beta} \log \frac{k_{Pb}}{i_o}$ est indépendant du pH.

Le coefficient β, déterminé à partir de la valeur moyenne 49 mV/ un.log de la pente des transformées linéaires est égal à 0,59.

De pH 6,5 à pH 13,5, la courbe E 1/2 = f (pH) est une droite de pente $-0,05 \pm 0,01$ V/un. pH, l'abaissement du potentiel de demi-vague étant dû à la précipitation de $Pb(OH)_2$:

$$Pb\,(Hg) + {}_2\,OH^- \longrightarrow Pb(OH)_2 \downarrow + 2\,e$$

Les courbes i = f (E) sont trop irrégulières pour donner des transformées linéaires. Si l'on suppose les réactions rapides à l'électrode, le potentiel de demi-vague a pour valeur :

$$E\ 1/2 = E^a_o + 0,029 \log K_s - 0,029 \log \frac{[Pb]_a}{2} - 0,029 \log [OH^-]^2$$

Il doit donc varier comme -0,058 pH, ce que nous observons aux erreurs d'expérience près.

Au delà de pH 13,5 le potentiel de demi-vague décroît comme -0,12 pH. La pente des transformées linéaires est égale à la valeur théorique 29 mV/un log aux erreurs expérimentales près. La valeur E 1/2 an = - 0,75 V obtenue en milieu NaOH N est égale aux valeurs E1/2 cath. observées par LINGANE (36) et par FURMAN et COOPER (34) dans le même

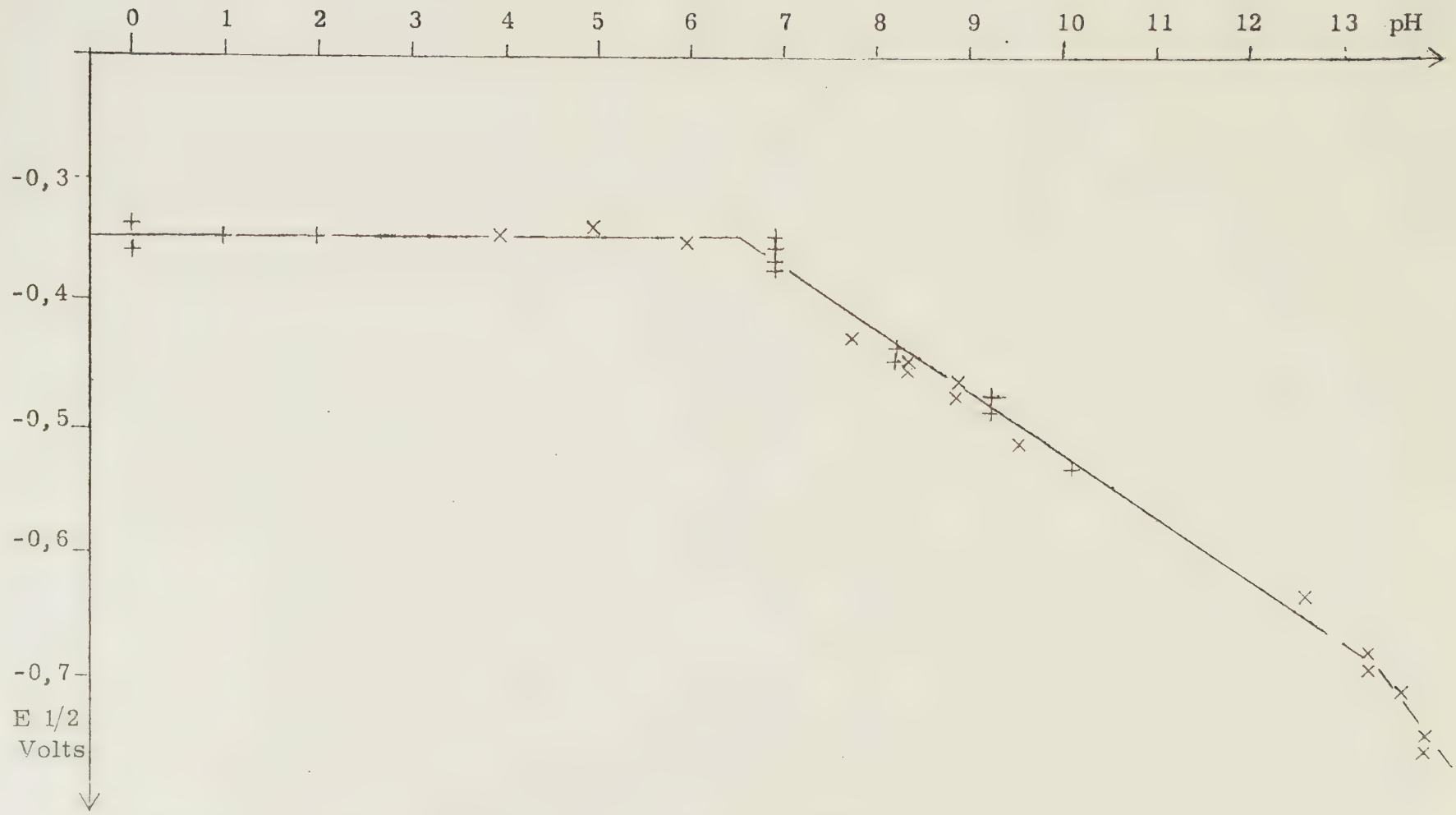


Figure 12. - Influence du pH sur le potentiel de demi-vague relatif à l'oxydation de l'amalgame de plomb.

milieu. Le système $Pb\,(Hg)/Pb^{2+}$ est donc rapide en milieu alcalin.

A la réaction :

$$Pb\,(Hg) + {}_4\,OH^- \longrightarrow PbO_2^{2-} + {}_2\,H_2O + 2\,e^-$$

correspond donc une courbe $i = f(E)$ dont le potentiel de demi-vague a pour valeur :

$$E\,1/2 = E_o^a + 0,029\ \log\ K - 0,029\ \log\ \left[OH^-\right]^4$$

La pente théorique de la droite $E\,1/2 = f(pH)$ est égale à $- 0,116$ V/un. pH , ce qui correspond bien à la valeur expérimentale.

Le système $Pb\,(Hg)/Pb^{2+}$ est donc presque rapide en milieu acide et rapide en milieu alcalin.

C. - INFLUENCE DE LA FORMATION DE COMPLEXES OU DE PRECIPITES :

Nous avons travaillé selon la méthode exposée pour l'amalgame de bismuth. Les valeurs E 1/2 maximales obtenues pour les différents ions étudiés sont rassemblées dans le tableau VIII. La notation P ou C indique la méthode de détermination du potentiel de demi-vague (polarographie ou chronoampérométrie). Nous avons calculé la pente de la transformée linéaire

$$\log \frac{i}{i_{Pb} - i} = f(E) \text{ ou } \log\ (i_{Pb} - i) = f(E)$$

chaque fois que les polarogrammes étaient bien définis. Le système $Pb(Hg)/Pb^{2+}$ est rapide en milieu H_2SO_4 N et en présence de tampon formiate.

Nous avons calculé la position théorique des courbes $i = f(E)$ chaque fois que la constante de stabilité ou le produit de solubilité du composé formé était connue. Nous avons utilisé dans toute cette étude les valeurs indiquées par J. BJERRUM, G. SCHWARZENBACH et L.G. SILLEN (32). Nous constatons que $\Delta\ E\ 1/2$ calculé n'est égal à $\Delta\ E\ 1/2$ observé qu'en présence de tampon acétate. Dans les autres cas, l'amplitude des déplacements observés est très inférieure à celle qu'on peut calculer à partir de β' et K ou K_s. Le déplacement le plus important est dû à la formation de sulfure ou de phosphate de plomb.

TABLEAU VII .

Influence de la formation de complexes ou de précipités sur l'oxydation anodique de l'amalgame de plomb.

Solution	pH	Méthode	Pente de la transformée mV/un. log	pK ou pK_s	E 1/2 en V/ECS	Δ E 1/2 obs. en mV	Δ E 1/2 calc en mV
H_2SO_4 N	0	P	35	+ 8	-0,385	-40	-240
HNO_3 N	0	P	-	-	-0,410	-65	-
HCl N	0	P	-	-	-0,415	-70	-
HBr N	0	P	-	-	-0,450	-105	-
$ClCH_2CO_2H/ClCH_2CO_2^-$ $\mu = 1$	2,7	P	40	-	-0,415	-70	-
HCO_2H / HCO_2^- $\mu = 1$	3,7	P	30	-	-0,425	-80	-
$HC_2O_4^-$ / $C_2O_4^{2-}$ $\mu = 1$	4,1	C	-	-	-0,410	-65	-
$CH_3CO_2H/CH_3CO_2^-$ $\mu = 1$	4,8	P	45	+ 2	-0,450	-105	- 90
$HC_6H_5O_7^{2-}/C_6H_5O_7^{3-}$ $\mu = 1$	5,5	C	-	-	-0,525	-180	-
$H_2P_2O_7^{2-}/HP_2O_7^{3-}$ $\mu = 1$	6,6	P C	80	+11	-0,540 -0,555	-195 -210	-640
$H_2PO_4^-$ / HPO_4^{2-} $\mu = 1$	7,2	P	-	-	-0,515	-170	-
HCO_3^- / CO_3^{2-} $\mu = 1$	9,3	P	80	+13,5	-0,625	-280	-860
HY^{3-} / Y^{4-} $\mu = 1$	10,4	P C	70	+15	-0,570 -0,590	-225 -250	-870
HPO_4^{2-} / PO_4^{3-} $\mu = 1$	12,0	C	-	-	-0,680	-335	-
S^{2-} 10^{-1} N dans NaOH 5.10^{-1} N	13,7	C	-	-	-1,085	-740	-

III - AMALGAME D'ETAIN.

ETUDE PAR CHRONOAMPEROMETRIE LINEAIRE.

L'amalgame d'étain a été étudié par COOPER (37) qui a déterminé les valeurs ci-dessous :

Solution	E 1/2 an en V/ECS.
KCl 0,1 M	- 0,42
KCl M	- 0,45
HCl N	$-0,44_5$
NH_4Cl 4 M/HCl N	- 0,52
HNO_3 N	$-0,40_5$
H_2SO_4 N	- 0,41
$HClO_4$ 2 N	$-0,39_5$
$HClO_4$ 2 N + HCl 0,5 N	- 0,44

L'auteur signale qu'en milieu NaOH N la vague d'oxydation de l'amalgame est mal définie.

A. - INFLUENCE DU pH (38).

Nous avons constaté que le couple HY^{3-}/Y^{4-} (pK 10,4) (H_4Y : acide éthylène diamine tétracétique) jouait le rôle de tampon de pH vis-à-vis des ions Sn^{2+} : la courbe i = f (E) obtenue ne se déplace pas lorsqu'on dilue le tampon par $NaClO_4$ M. Autrement dit, le complexe Sn^{2+} - EDTA est moins stable que l'hydroxyde d'étain qui précipite dans ce domaine de pH. Par contre, le couple H_2Y^{2-}/HY^{3-} (pK 6,15) ne joue pas uniquement le rôle de tampon de pH : la courbe i = f (E) obtenue dans ce milieu se déplace lorsqu'on dilue le tampon. Dans ce domaine de pH, le complexe Sn^{2+} - EDTA est plus stable que l'hydroxyde $Sn(OH)_2$ qui commence à précipiter.

Nous n'avons pas trouvé de tampons ne complexant pas Sn^{2+} dans le domaine compris entre pH 3 et pH 10.

Nous avons rassemblé dans le tableau IX la liste des solutions-tampons utilisées et les valeurs E 1/2 an relevées sur les chronoampérogrammes tracés dans ces différents milieux. Signalons que le coefficient β ne peut pas être déterminé à partir des chronoampérogrammes. Quelques courbes i = f(E)

TABLEAU IX.

Influence du pH sur l'oxydation anodique de l'amalgame d'étain.

Solution-tampon	pH	E 1/2 en mV	Pente de la courbe E 1/2 = f(pH) en mV/un. pH
$HClO_4$ N	0	- 355 - 390	0
" 10^{-1} N	1	- 370 - 380	
" 10^{-2} N	2	- 365 - 385	
" 3.10^{-3} N	2,45	- 355 - 385	
HY^{3-}/Y^{4-}	10,4	- 785 - 790	
NaOH 3.10^{-3} N	11,45	- 875	- 90 ± 10
" 10^{-2} N	12,0	- 910 -915	
" 3.10^{-2} N	12,45	- 955 -965	
" 10^{-1} N	13,0	-1010 -1030	
" 3.10^{-1} N	13,45	-1040 -1060	
" N	14,0	-1100 -1105	

sont reproduites figure 13 ; elles sont très bien définies dans tous les milieux étudiés.

A partir des valeurs E 1/2 an relevées sur ces courbes, nous pouvons mettre en évidence la variation de E 1/2 an en fonction du pH. La courbe obtenue comprend deux segments de droite (Fig. 14) :

De pH 0 à pH 3 le potentiel de demi-vague est constant et égal à $-0,37_5 \pm 0,01$ V/ECS. Cette valeur est supérieure à la valeur E 1/2 cath. = $-0,42$ V que nous observons dans le même milieu. Le système $Sn(Hg)/Sn^{2+}$ n'est donc pas rapide en milieu acide.

A la réaction d'oxydation :

$$Sn\,(Hg) \longrightarrow Sn^{2+} + 2\,e$$

correspond une courbe intensité-potentiel dont le potentiel de demi-vague :

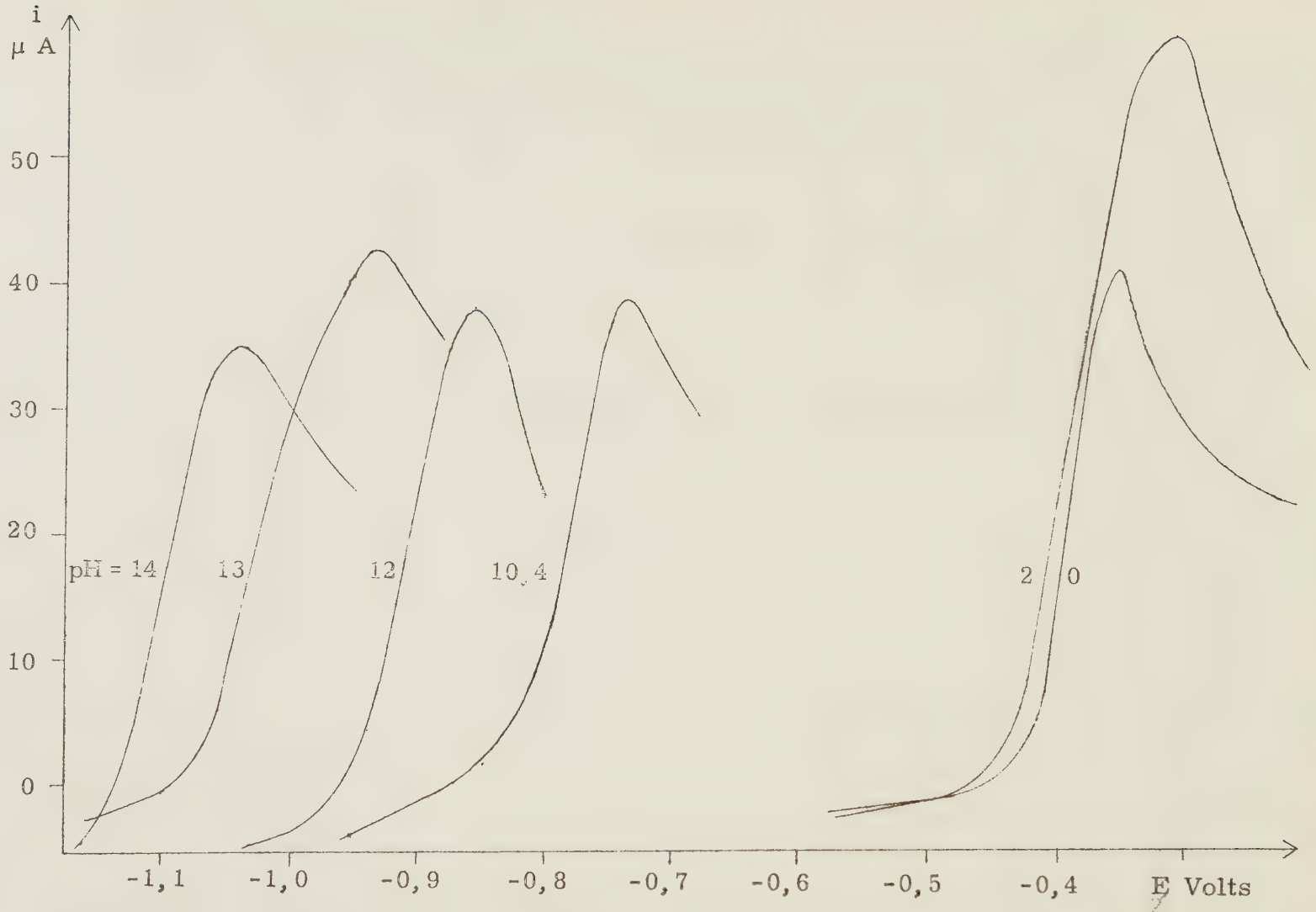


Figure 13. - Courbes i = f (E) relatives à l'oxydation de l'amalgame d'étain en milieux tamponnés.

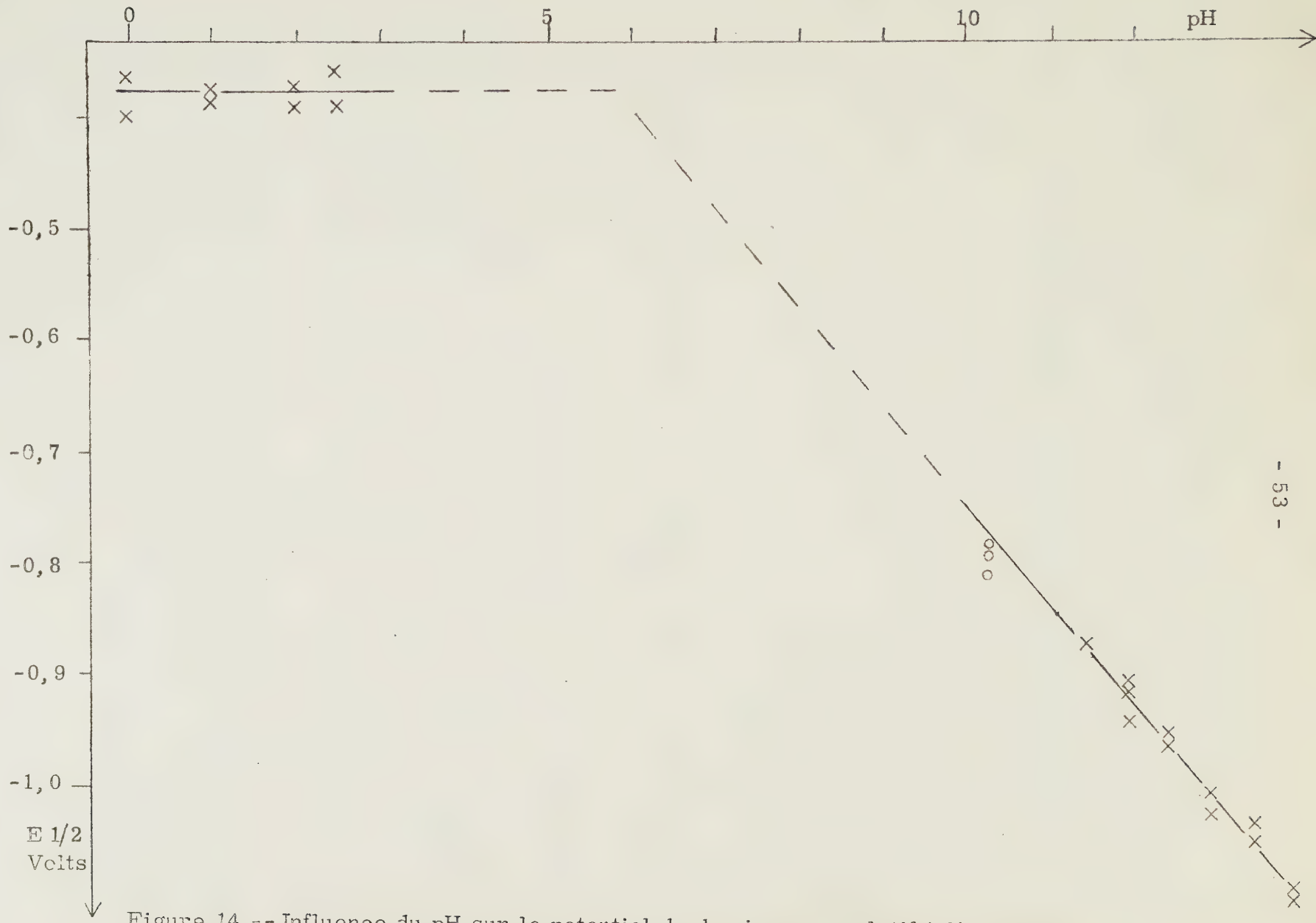


Figure 14.-- Influence du pH sur le potentiel de demi-vague relatif à l'oxydation de l'amalgame d'étain.

$$E\ 1/2 = E_o^a + \frac{0.029}{\beta} \log \frac{k_{Sn}}{i_o}$$

est indépendant du pH.

De pH 10 à pH 14, le potentiel de demi-vague décroît comme -0,09 pH jusqu'à -1,10 V. Si toutes les réactions étaient rapides à l'électrode le potentiel de demi-vague aurait pour valeur :

$$E\ 1/2 = E_o^a + 0,029 \log K_s - 0,029 \log \frac{[Sn]_a}{2} - 0,029 \log [OH^-]^2$$

et devrait décroître comme -0,058 pH alors que nous obtenons une pente de -0,09 V/un.pH. Le système $Sn(Hg)/Sn^{2+}$ n'est donc pas rapide en milieu alcalin. Ce fait est confirmé par la différence existant en milieu NaOH N entre les valeurs E 1/2 an = -1,10 V et E 1/2 cath. = -1,22 V (39).

Le système $Sn(Hg)/Sn^{2+}$ est donc un système lent dans tout le domaine de pH étudié.

De pH 3 à pH 10, la courbe E 1/2 = f (pH) serait vraisemblablement constituée par les prolongements des portions de courbes obtenues, puisqu'on ne connaît pas d'ion basique intermédiaire entre Sn^{2+} et $Sn(OH)_2$.

B. - INFLUENCE DE LA FORMATION DE COMPLEXES OU DE PRECIPITES.

Nous utilisons toujours la même méthode de travail. Le tableau X rassemble les valeurs E 1/2 maximales obtenues en présence des différents ions complexants étudiés, le déplacement Δ E 1/2 obs. correspondant et la valeur Δ E 1/2 th. calculée en supposant les réactions rapides à l'électrode, dans les deux cas où la constante de dissociation du complexe formé est connue. Nous constatons que les valeurs Δ E 1/2 observées et calculées concordent lorsque l'oxydation a lieu en présence de pyrophosphate ; il n'en est pas de même en présence d'ions chlorure.

En présence de tampon oxalate et de tampon citrate, le chronoampérogramme obtenu comporte deux pics successifs, le premier étant dû à l'oxydation de l'amalgame en Sn^{2+} et le deuxième à l'oxydation en Sn^{4+}. On sait que les complexes oxaliques et acétiques de Sn^{4+} sont très stables : leur formation déplace vers les potentiels négatifs la courbe d'oxydation en Sn^{4+} qui devient observable, alors qu'en milieu non complexant elle est masquée par la courbe d'oxydation du mercure.

En présence de tampon phosphate (pH 12) le potentiel de demi-vague obtenu se situe sur la courbe E 1/2 = f (pH). Ce tampon aurait pu servir de tampon non complexant, le phosphate d'étain n'étant pas moins soluble que l'hydroxyde.

Les valeurs E 1/2 an déterminées en présence de HCl N et de HNO_3 N concordent avec celles déterminées par COOPER (37).

TABLEAU X.

Influence de la formation de complexes ou de précipités sur l'oxydation anodique de l'amalgame d'étain.

Solution-tampon	pH	E 1/2 an (mV)	Δ E 1/2 obs. en mV	pK ou pK_s	Δ E 1/2 th.(mV)
HNO_3 N	0	-420	- 45	-	-
HCl N	0	-440	- 65	+4	-120
$HC_2O_4^-/C_2O_4^{2-}$ $\mu = 1$	4,1	-150 (Sn^{4+})	-	-	-
		-560 (Sn^{2+})	-185	-	-
$CH_3CO_2H/CH_3CO_2^-$ $\mu=1$	4,8	-180 (Sn^{4+})	-	-	-
		-600 (Sn^{2+})	-225	-	-
$HC_6H_5O_7^{2-}/C_6H_5O_7^{3-}$ $\mu = 1$	5,5	-600	-225	-	-
H_2Y^{2-}/H_3Y^- $\mu = 1$	6,15	-575	-200	-	-
$H_2P_2O_7^{2-}/HP_2O_7^{3-}$ $\mu = 1$	6,6	-605	-230	+7,3	-220
$H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}$ $\mu = 1$	7,2	-610	-235	-	-
HBO^2/BO_2^- sat.ds $NaClO_4$ M	9,3	-780	-405	-	-
NH_4^+/NH_3 $\mu = 1$	9,3	-820	-445	-	-
HCO_3^-/CO_3^{2-} $\mu = 1$	9,95	-805	-430	-	-

IV - AMALGAME D'INDIUM.

ETUDE PAR CHRONOAMPEROMETRIE LINEAIRE.

L'amalgame d'indium n'a été l'objet d'aucune recherche systématique. Seuls IL'YUSHCHENKO et KOZLOVSKIY et VOROB'EVA et IL'YUSHCHENKO signalent que l'oxydation d'amalgames mixtes en milieu sulfurique permet la séparation du cadmium et de l'indium (40), de l'antimoine et de l'indium (41).

A. - INFLUENCE du pH (42).

L'indium ne donne pas de complexes amminés ; la position des courbes i = f (E) ne dépend donc que du pH en présence des couples NH_3OH^+/ NH_2OH (pH 6 et 7), NH_2-NH_3^+ / NH_2-NH_2 (pH 6,9 et 8) et NH_4^+/NH_3 (pH 8,3 et 9,3). Nous avons également constaté que le couple HY^{3-} / Y^{4-} (pH 10,4) jouait uniquement le rôle de tampon de pH ; la formation du complexe In^{3+} - EDTA n'intervient pas dans les réactions à l'électrode, seule la précipitation de $In(OH)_3$ modifie la valeur de E 1/2 an. Enfin, à pH 4,5, la solution ($NaClO_4$ M) est tamponnée par addition d'une suspension d'hydroxyde $Al_2O_3, n\,H_2O$. L'ensemble des solutions-tampons utilisées figure dans le tableau XI ainsi que les potentiels de demi-vague déterminés dans ces différents milieux.

Les courbes i = f (E) obtenues sont très bien définies dans tous les milieux (Fig. 15). Les valeurs E 1/2 an relevées sur les chronoampérogrammes permettent d'étudier la variation du potentiel de demi-vague en fonction du pH. La courbe obtenue comprend trois parties (Fig. 16):

De pH 0 à pH 3 le potentiel de demi-vague est sensiblement constant et égal à $-0,445 \pm 0,1$ V. Cette valeur est très supérieure à la valeur E 1/2 cath = -0,95 V déterminée par J.J. LINGANE (43) dans le même milieu. Le système $In(Hg)/In^{3+}$ est donc un système lent. A la réaction d'oxydation :

$$In\,(Hg) \longrightarrow In^{3+} + 3\,e$$

correspond une courbe i = f (E) dont le potentiel de demi-vague d'équation :

$$E\ 1/2 = E_o^a + \frac{0,019}{\beta} \log \frac{k_{In}}{i_o}$$

est indépendant du pH.

TABLEAU XI.

Influence du pH sur l'oxydation anodique de l'amalgame d'Indium.

Solution-tampon	pH	E 1/2 en mV	Pente de la courbe E 1/2 = f(pH) en mV/un. log.
$H\,ClO_4$ N	0	-420 -445	0
" 10^{-1} N	1	-445 -460	
" 10^{-2} N	2	-440 -445	
Suspension de Al_2O_3, nH_2O dans $NaClO_4$ M	4,5	-465 -480	
NH_3OH^+/NH_2OH	6	-530	
	7	-580 -585	
$NH_2-NH_3^+/NH_2-NH_2$	6,9	-580 -585	- 80 ± 10
	8	-635 -640	
NH_4^+ / NH_3	8,3	-685 -695	
	9,3	-730 -760	
$H\,Y^{3-}/\,Y^{4-}$	10,4	-825 -830	
NaOH 10^{-2} N	12,0	-940 -945	
" 10^{-1} N	13,0	-1,035	
" N	14,0	-1,100 -1,115	

De pH 7 à pH 14 le potentiel de demi-vague décroît comme -0,08 pH. Si toutes les réactions étaient rapides à l'électrode, à la réaction d'oxydation:

$$In\,(Hg) + {}_3HO^- \longrightarrow In\,(OH)_3 + 3\,e$$

correspondrait une courbe i = f (E) dont le potentiel de demi-vague :

$$E\,1/2 = E^a_o + 0,019 \log K_s - 0,019 \log \frac{[In]_a}{2} - 0,019 \log [OH^-]^3$$

varierait comme -0,058 pH. Nous observons une variation (-0,08 V/un. pH) très supérieure. Le système $In(Hg)/In^{3+}$ n'est donc pas rapide en milieu alcalin.

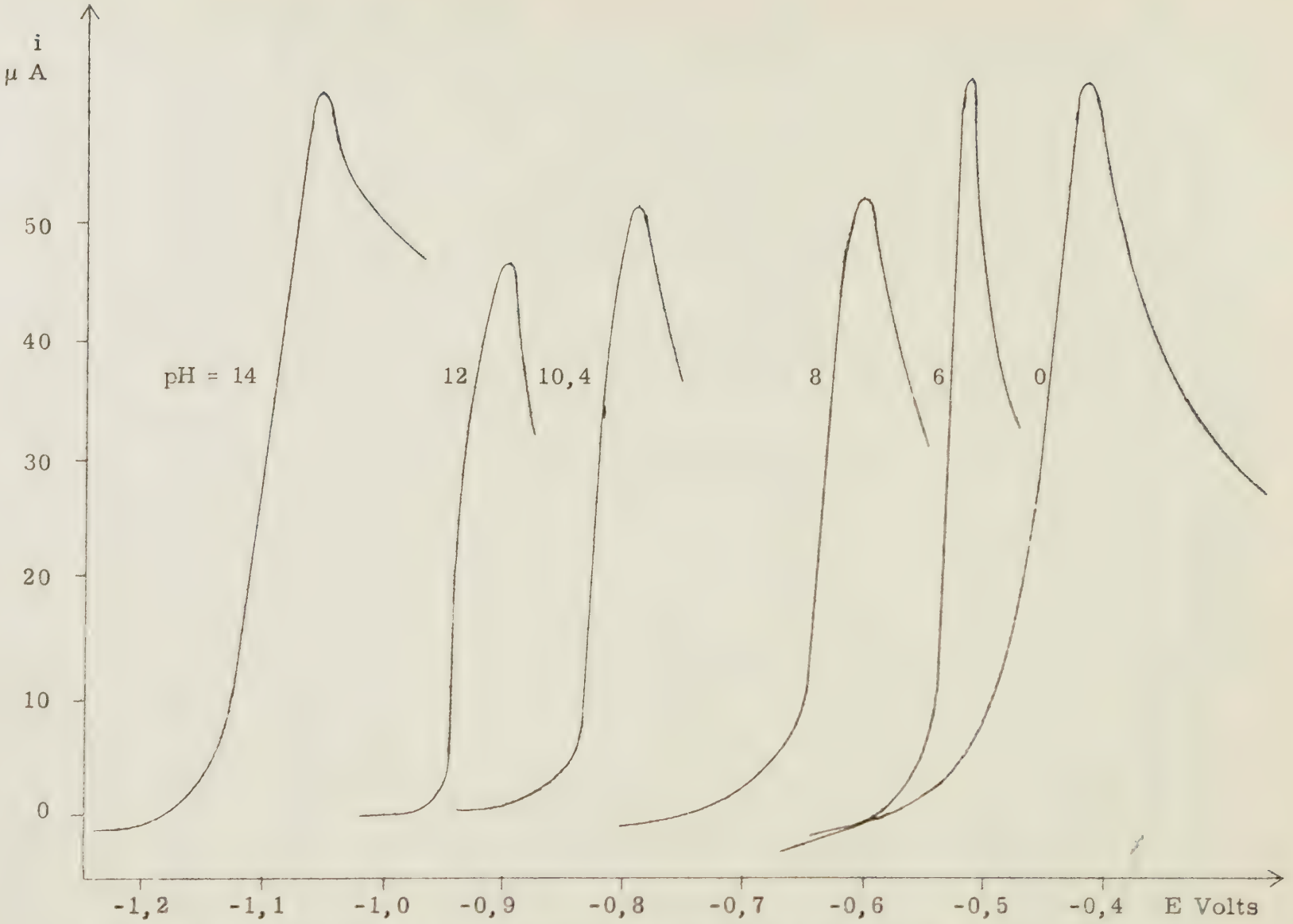


Figure 15. - Courbes i = f (E) relatives à l'oxydation de l'amalgame d'indium en milieux tamponnés.

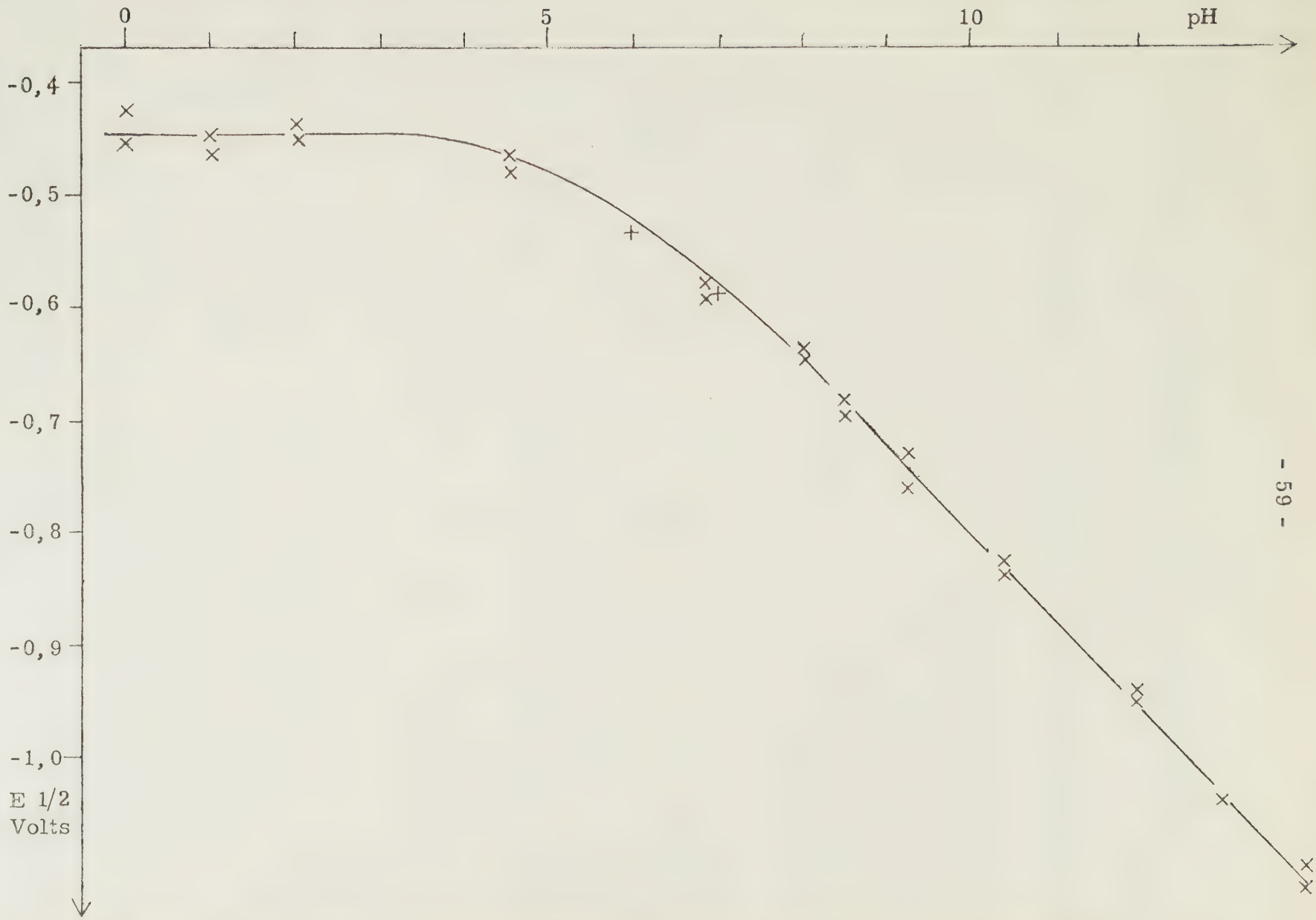


Figure 16. - Influence du pH sur le potentiel de demi-vague relatif à l'oxydation de l'amalgame d'indium.

De pH 3 à pH 7, les deux segments de droite se raccordent par une portion de courbe qui traduit vraisemblablement l'influence de la formation d'ions basiques intermédiaires entre In^{3+} et $In(OH)_3$.

B. - INFLUENCE DE LA FORMATION DE COMPLEXES OU DE PRECIPITES.

Nous avons travaillé selon la méthode déjà décrite pour l'amalgame de bismuth. Les valeurs E 1/2 maximales obtenues en présence des différents ions étudiés sont rassemblées dans le tableau XII, ainsi que les déplacements Δ E 1/2 observés et ceux calculés en supposant les réactions rapides et dans le cas où la constante de stabilité du complexe formé est connue. Nous constatons que les valeurs observées et calculées ne concordent pas, sauf en présence de tampon formiate. Il est probable que les réactions sont lentes à l'électrode dans la plupart des cas étudiés.

La valeur E 1/2 an déterminée en présence de tampon carbonate se situe sur la courbe E 1/2 = f (pH) : nous en concluons que le carbonate d'indium n'est pas moins soluble que l'hydroxyde ou que sa précipitation est plus lente que celle de l'hydroxyde, ce qui revient au même du point de vue électrochimique. En comparant la valeur E 1/2 an déterminée en milieu H_2SO_4 N pour l'amalgame d'indium : -0,465 V et pour l'amalgame de cadmium : -0,57 V (cf. page 71), nous constatons qu'on peut séparer l'indium du cadmium par redissolution anodique comme l'avaient signalé IL'YUSHCHENKO et KOZLOVSKIY (40).

TABLEAU XII.

Influence de la formation de complexes ou de précipités sur l'oxydation anodique de l'amalgame d'Indium.

Solution - tampon	pH	E 1/2 an (mV)	Δ E 1/2 obs. en mV	pK ou pK_s	Δ E 1/2 calc. en mV
H_2SO_4 N	0	-465	- 20	+2,36	- 45
H Cl N	0	-555	-110	+9,70	-185
H Br N	0	-600	-155	+4,8	- 90
HCO_2H / HCO_2^- μ = 1	3,7	-575	-130	+6,7	-130
$HC_2O_4^-/C_2O_4^{2-}$ μ = 1	4,1	-545 -555	-105	+8,6	-160
$CH_3CO_2H/CH_3CO_2^-$ μ = 1	4,8	-635 -655	-200	+9,08	-175
$(CH_2)_6N_4H^+/(CH_2)_6N_4$ 10^{-1} dans $NaClO_4$ M	5,0	-590 -600	-150	-	-
$C_5H_5NH^+/C_5H_5N$ 10^{-1} dans $NaClO_4$ M	5,2	-620	-175	-	-
$HC_6H_5O_7^{2-}/C_6H_5O_7^{3-}$ μ = 1	5,5	-655 -660	-210	-	-
$H_2P_2O_7^{2-}/HP_2O_7^{3-}$ μ = 1	6,6	-750	-300	-	-
$H_2PO_4^-$ / HPO_4^{2-} μ = 1	7,2	-690	-235	-	-

V - AMALGAME DE THALLIUM.

ETUDE PAR CHRONOAMPEROMETRIE LINEAIRE.

L'amalgame de thallium a déjà été étudié par KOZLOVSKIY et SAGADEEVA (44) qui ont déterminé les valeurs suivantes pour des amalgames 3 à 15. 10^{-3} M.

Solution	E 1/2 an en V/ECS
KNO_3 10^{-1} M	-0,43
Na_2CO_3 M	-0,48
Na_2SO_4 10^{-1} M	-0,48
Na K $C_4H_4O_6$ 0,5 M	-0,45
Trilon B 0,1 N	$-0,43_6$
CH_3CO_2Na M	-0,44
CH_3CO_2H 0,5 N	-0,40
HCl 0,1 à 0,5 N	-0,44 à -0,46
NaOH 0,1 N	-0,43
$NH_3N + NH_4Cl$ 0,1 M	-0,43
Trilon B 0,65 M + Na_2SO_4 0,1 M	-0,43
" 0,5 M+ " 0,5 M	-0,47
" 0,05 M + NaOH 0,5 N	-0,60
" 0,5 M + " 0,5 N	-0,64
I K 0,5 M	-0,63

Nous nous sommes donc limitée à une étude rapide en milieu tamponné.

A. - INFLUENCE DU pH (38).

Comme Bi^{3+}, Pb^{2+} et In^{3+}, Tl^{+} ne donne pas de complexes amminés. Nous avons donc fixé le pH à 5 par addition du couple $H(CH_2)_6N_4^{+}/(CH_2)_6N_4$ et à 9,3 par addition du couple NH_4^{+}/NH_3 à la solution. L'ensemble des résultats obtenus figure au tableau XIII. Les chrono - ampérogrammes sont très bien définis dans tous les milieux étudiés.

Nous constatons que le potentiel de demi-vague reste constant et égal à $-0,48_5 \pm 0,01$ V dans tout le domaine de pH. Ceci confirme le fait que TlOH est une base forte et soluble. Elle est complètement dissociée en ions Tl^{+} et OH^{-} et sa présence n'intervient pas dans les réactions à l'électrode. La valeur E 1/2 an = $-0,48_5 \pm 0,01$ V que nous observons est égale, aux erreurs expérimentales près, à la valeur E 1/2 cath. = $-0,475 \pm 0,005$ V déterminée par HEYROVSKY et ILKOVIC (45), LINGANE (46) et KLUMPAR (47). Le système Tl(Hg) / Tl^{+} est donc rapide. A la réaction d'oxydation :

$$Tl\,(Hg) \longrightarrow Tl^{+} + e$$

correspond dans tout le domaine de pH une courbe i = f (E) dont le potentiel E 1/2 = E^{a}_{o} est indépendant du pH.

B. - INFLUENCE DE LA FORMATION DE COMPLEXES OU DE PRECIPITES.

Tl^{+} donne peu de complexes. La plupart ont été étudiés par KOZLOVSKIY et SAGADEEVA (44) en milieu non tamponné ; nous avons tracé quelques courbes pour vérifier ou compléter leurs résultats. Nous obtenons généralement des valeurs E 1/2 (cf. tableau XIV) inférieures d'une cinquantaine de millivolts aux valeurs déterminées par les auteurs précités.

Les valeurs Δ E 1/2 calculées dans les cas où la constante de dissociation du composé formé est connue sont supérieures aux valeurs Δ E 1/2 que nous observons. (Tableau XIV).

TABLEAU XIII.

Influence du pH sur l'oxydation anodique de l'amalgame de Thallium.

Solution - tampon	pH	E 1/2 an en mV	Pente de la droite E 1/2 = f (pH)
$HClO_4$ N	0	-480	0
$H(CH_2)_6N_4/(CH_2)_6N_4$	5	-495 -500	
NH_4^+/NH_3	9,3	-480	
NaOH N	14	-490	

TABLEAU XIV.

Influence de la formation de complexes ou de précipités sur l'oxydation anodique de l'amalgame de Thallium.

Solution - tampon	pH	E 1/2 an en mV	Δ E 1/2 observé en mV	pK ou pK_s	Δ E 1/2 calculé en mV
HCl N	0	-0,530	-45	3,7	-60
HBr N	0	-0,580	-95	5	-130
$H_2P_2O_7^{2-}/HP_2O_7^{3-}$ $\mu = 1$	6,6	-0,550	-65	-	-
HCO_3^- / CO_3^{2-} $\mu = 1$	9,3	-0,530	-45	3,9	-70

VI - ETUDE POLAROGRAPHIQUE DE L'AMALGAME DE CADMIUM.

A. - TRAVAUX ANTERIEURS.

C'est à LINGANE (48) (1939) qu'est due la première courbe i = f (E) relative à l'oxydation anodique d'un amalgame. Après addition de rouge de méthyle, l'auteur obtint une courbe anodique-cathodique très régulière traduisant l'oxydation de Cd (Hg) 0,01 % environ en présence de KCl 0,1 N + Cd^{2+} 8.10^{-2} N.

FURMAN et COOPER (34) ont déterminé les valeurs suivantes :

Solution.	E 1/2 an en V/ECS.
KCl 0,1 M	-0,60
KNO_3 0,1 M	-0,58
NH_3N/NH_4Cl M	-0,79
KCN M	-1,06
I K M	-0,74
$NaKC_4H_4O_6$ 0,5 M	-0,64

KEMULA et DOJLIDO (49)ont étudié l'oxydation de l'amalgame en milieu alcalin et constaté que le potentiel de demi-vague s'abaissait de -0,60 V à -0,91 V lorsque la concentration de la soude augmentait jusqu'à la valeur 15 N.

Enfin, ZABRANSKY (50) a publié une étude qu'il intitule : "Effet du pH sur le comportement polarographique de l'amalgame de cadmium", dans laquelle, comme BIGGERS, il n'a pas distingué l'influence du pH de celle de la formation de complexes. Nous discuterons cette étude après avoir exposé nos résultats.

B. - COURBE E 1/2 = f (pH) (51).

Nous avons constaté que l'hexaméthylène tétramine ne complexait pas Cd^{2+}. Nous n'avons pas trouvé d'autre tampon non complexant, étant donné la facilité avec laquelle l'ion Cd^{2+} donne des ions complexes. Nous avons reproduit (Fig. 17) une partie des courbes obtenues ; elles correspondent toutes à un amalgame 2.10^{-3} N et nous constatons que l'intensité i_{Cd} du courant de diffusion est sensiblement constante quel que soit le milieu.

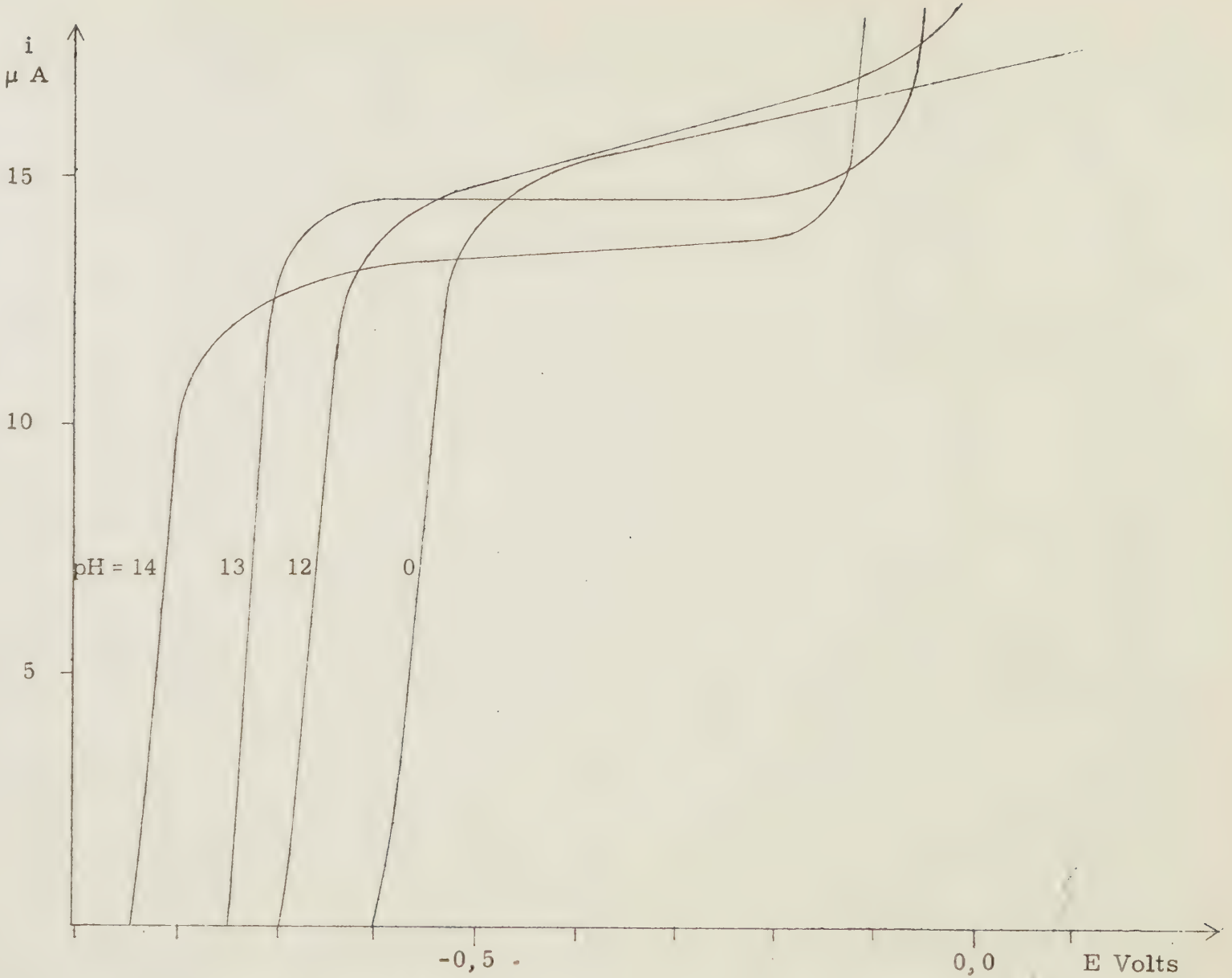


Figure 17. - Courbes i = f (E) relatives à l'oxydation de l'amalgame de cadmium en milieux tamponnés.

Les valeurs E 1/2 relevées sur ces courbes (Tableau XV) permettent de tracer la courbe E 1/2 = f (pH) (Fig. 18). La courbe obtenue comprend deux parties :

De pH 0 à pH 10,8 , le potentiel de demi-vague est sensiblement constant et égal à -0,54 ± 0,01 V. Cette valeur est voisine de E^a_o = -0,570 V (52), potentiel normal du cadmium amalgamé ; elle est légèrement supérieure au potentiel de demi-vague cathodique que nous avons déterminé dans le même milieu non complexant : E 1/2 cath. = -0,565 ± 0,01 V. Le système Cd (Hg)/Cd^{2+} est donc presque rapide dans ce domaine de pH. A la réaction d'oxydation de l'amalgame :

$$Cd(Hg) \longrightarrow Cd^{2+} + 2\,e$$

correspond une courbe i = f (E) d'équation :

$$E = E^a_o + \frac{0,029}{\beta} \log \frac{k_{Cd}}{i_o} + \frac{0,029}{\beta} \log \frac{i}{i_{Cd} - i}$$

dont le potentiel de demi-vague :

$$E\ 1/2 = E^a_o + \frac{0,029}{\beta} \log \frac{k_{Cd}}{i_o}$$

est indépendant du pH.

La pente des transformées linéaires $\log \frac{i}{i_{Cd} - i}$ = f (E) varie de 35 à 40 mV/un log, la valeur moyenne étant 36 mV/un log, ce qui donne β = 0,81.

De pH 10,8 à pH 14 , la courbe E 1/2 = f (pH) est une droite de pente -0,085 V/un pH. Les pentes des transformées linéaires log (i_{Cd} - i) = f (E), calculées chaque fois que la courbe i = f (E) est bien définie, ont une pente supérieure à la valeur théorique 0,029 V/un. log. Le système Cd(Hg)/Cd^{2+} n'est donc pas rapide en milieu alcalin. A la réaction d'oxydation :

$$Cd(Hg) + 2\,OH^- \longrightarrow Cd(OH)_2 \downarrow + 2\,e$$

correspond une courbe intensité-potentiel d'équation :

$$E = E^a_o + \frac{0,029}{\beta'} \log \frac{k_{Cd}}{i_o} - \frac{0,029}{\beta'} \log K_s - \frac{0,058}{\beta'} pH - \frac{0,029}{\beta'} \log \frac{i_{Cd} - i}{k_{Cd}}$$

TABLEAU XV.

Influence du pH sur l'oxydation anodique de l'amalgame de Cadmium.

Solution -tampon	pH	E 1/2 an en mV	Pente des transformées linéaires en mV/un. log	Pente de la courbe E 1/2 = f (pH) en mV/un. pH
$HClO_4$ N	0	-530 -535 -540	35	0
" 10^{-1} N	1	-545 -550 -555	35	
" 10^{-2} N	2	-550 -555	35	
$H(CH_2)_6 N_4^+/(CH_2)_6 N_4$	5	-535 -545	40	
NaOH 10^{-3} N	11,0	-555	-	-85 ± 10
" 3.10^{-3} N	11,45	-600	-	
" 10^{-2} N	12,0	-650 -660	50	
" 3.10^{-2} N	12,45	-680	-	
" 10^{-1} N	13,0	-720 -725 -730	45	
" 3.10^{-1} N	13,45	-750	55	
" 5.10^{-1} N	13,7	-790	50	
" N	14,0	-815 -825	45	

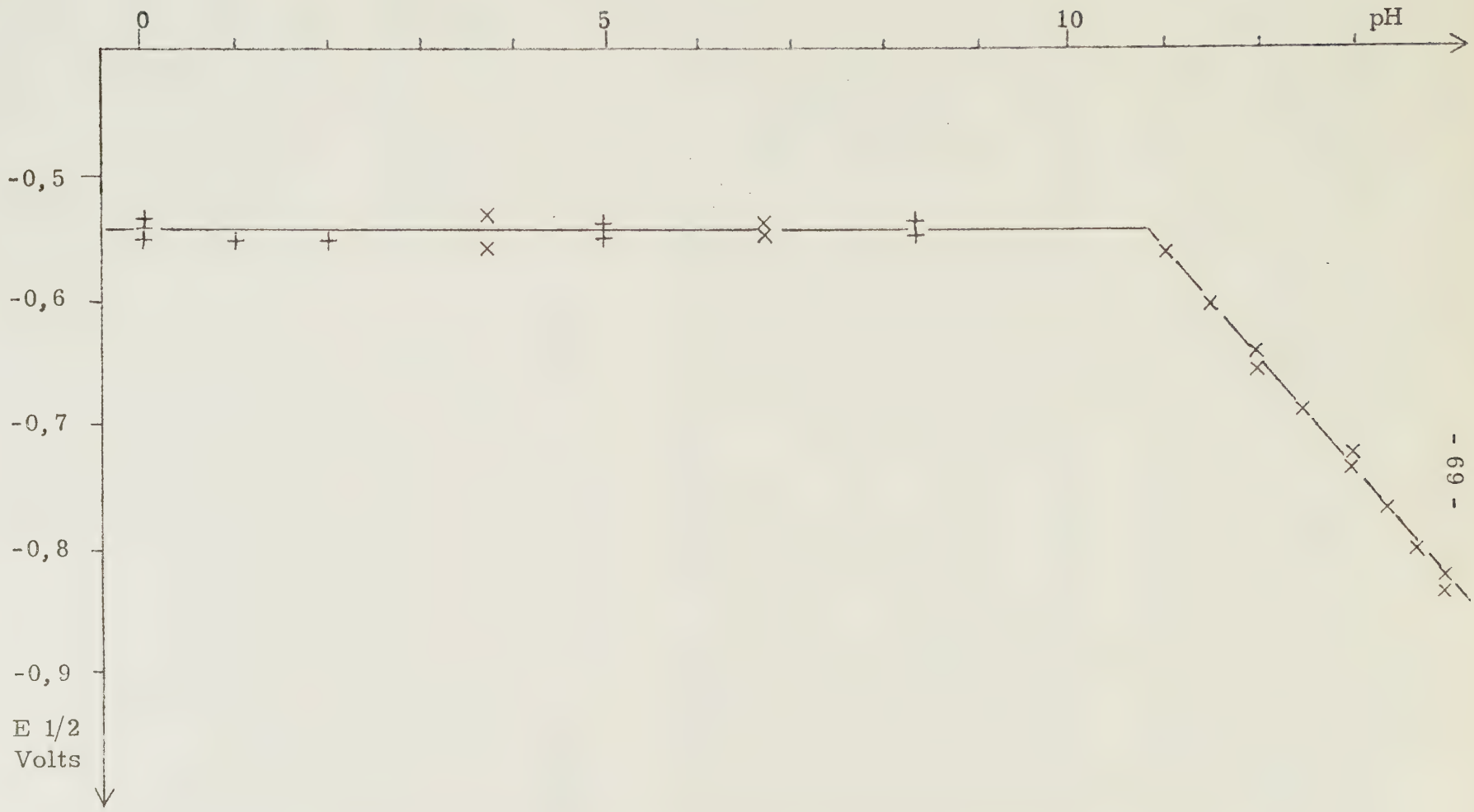


Figure 18. - Influence du pH sur le potentiel de demi-vague relatif à l'oxydation de l'amalgame de cadmium.

Le coefficient β' calculé à partir de la valeur moyenne 49 mV/un. log des pentes des transformées linéaires est égal à 0,59, ce qui donne pour la pente de la droite E 1/2 = f (pH) -0,098 V/un. pH valeur qui, aux erreurs expérimentales près, concorde avec la valeur -0,085 V/un. pH que nous observons.

Le système $Cd(Hg)/Cd^{2+}$ illustrerait donc, en milieu alcalin, la théorie des systèmes lents si l'on ne trouvait $\beta' > \beta$.

C. - INFLUENCE DE LA FORMATION DE COMPLEXES OU DE PRECIPITES.

L'influence du pH étant connue, nous avons ensuite mis en évidence l'influence d'ions susceptibles de complexer ou de précipiter Cd^{2+}. La méthode de travail a été exposée dans le cas de l'amalgame de bismuth. Nous avons rassemblé dans le tableau XVI les valeurs E 1/2 maximales obtenues en présence des différents ions étudiés. Les courbes i = f (E) sont bien définies dans la plupart des cas ; nous avons donc déterminé la pente $\frac{0,056}{\beta' n}$ de la transformée linéaire et calculé le déplacement théorique du potentiel de demi-vague chaque fois que la constante K ou K_s était connue. Les valeurs Δ E 1/2 observées et calculées concordent en milieu HNO_3 N, HBrN, $CH_3CO_2H/CH_3CO_2^-$ et NH_4^+/NH_3. Dans tous les autres cas, Δ E 1/2 obs. est très inférieur à Δ E 1/2 calc. On ne peut généralement pas calculer la position des courbes i = f (E) relatives à l'oxydation de Cd(Hg) en milieu complexant.

D. - DISCUSSION DES RESULTATS DE Z. ZABRANSKY (50).

Nous avons déjà indiqué que ZABRANSKY (50) n'avait pas réussi à distinguer, dans son étude de l'amalgame de cadmium, l'influence du pH de celle de la formation de complexes : il a travaillé en milieu complexant HCl + KCl et KOH + KNO_3 si bien qu'il a étudié la somme des influences conjuguées du pH et de la formation de complexes chlorhydriques ou nitriques du cadmium sur la valeur du potentiel de demi-vague anodique.

ZABRANSKY a utilisé comme électrode de référence une électrode à 0,5 % d'amalgame de cadmium immergée dans une solution saturée de sulfate de cadmium. Nous avons mesuré le potentiel d'une telle électrode par rapport à l'électrode au calomel et au chlorure de potassium saturé que nous utilisons : -0,545 V. A partir de cette valeur, nous avons reporté sur une même figure nos résultats (courbe 1) et ceux de ZABRANSKY (courbe 3, Fig.19).

TABLEAU XVI.

Influence de la formation de complexes ou de précipités sur l'oxydation anodique de l'amalgame de cadmium.

Solution	pH	E 1/2 en mV	Pente de la transformée en mV/un. log	pK ou pK_s	Δ E 1/2 obs. en mV	Δ E 1/2 calc. en mV
HNO_3 N	0	- 560	40	0,4	- 20	- 16
H_2SO_4 N	0	- 570	35	~ 2	- 30	- 70
HCl N	0	- 600	40	~ 2,5	- 60	-100
HBr N	0	- 650	30	~ 4	-110	-120
I^- 10^{-1} N dans H_2SO_4 N	0	- 625	-	-	- 85	-
HCO_2H/HCO_2^- $\mu = 1$	3,7	- 590	40	-	- 50	-
$HC_2O_4^-/C_2O_4^{2-}$ $\mu = 1$	4,1	- 580	-	-	- 40	-
$CH_3CO_2H/CH_3CO_2^-$ $\mu = 1$	4,8	- 610	30	2	- 70	- 60
$HC_6H_5O_7^{2-}/C_6H_5O_7^{3-}$ $\mu = 1$	5,5	- 665	-	-	-125	-
$H_2P_2O_7^{2-}/HP_2O_7^{3-}$ $\mu = 1$	6,6	- 735	-	-	-195	-
$H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}$ $\mu = 1$	7,2	- 625	30	-	- 85	-
HBO_2/BO_2^- saturé dans $NaClO_4$ M	9,3	- 560	35	-	- 20	-
NH_4^+/NH_3 $\mu = 1$	9,3	- 780	35	6,9	-240	-240
HCO_3^-/CO_3^{2-} $\mu = 1$	9,3	- 670	35	12	-130	-400
$HAsO_4^{2-}/AsO_4^{3-}$ $\mu = 1$	12	- 740	35	33	-200	-1040
CN^- 10^{-1} N dans NaOH 5.10^{-1} N	13,7	- 875	80	18	-335	-1360
S^{2-} 10^{-1} N dans NaOH 5.10^{-1} N	13,7	-1100	-	-	-560	-

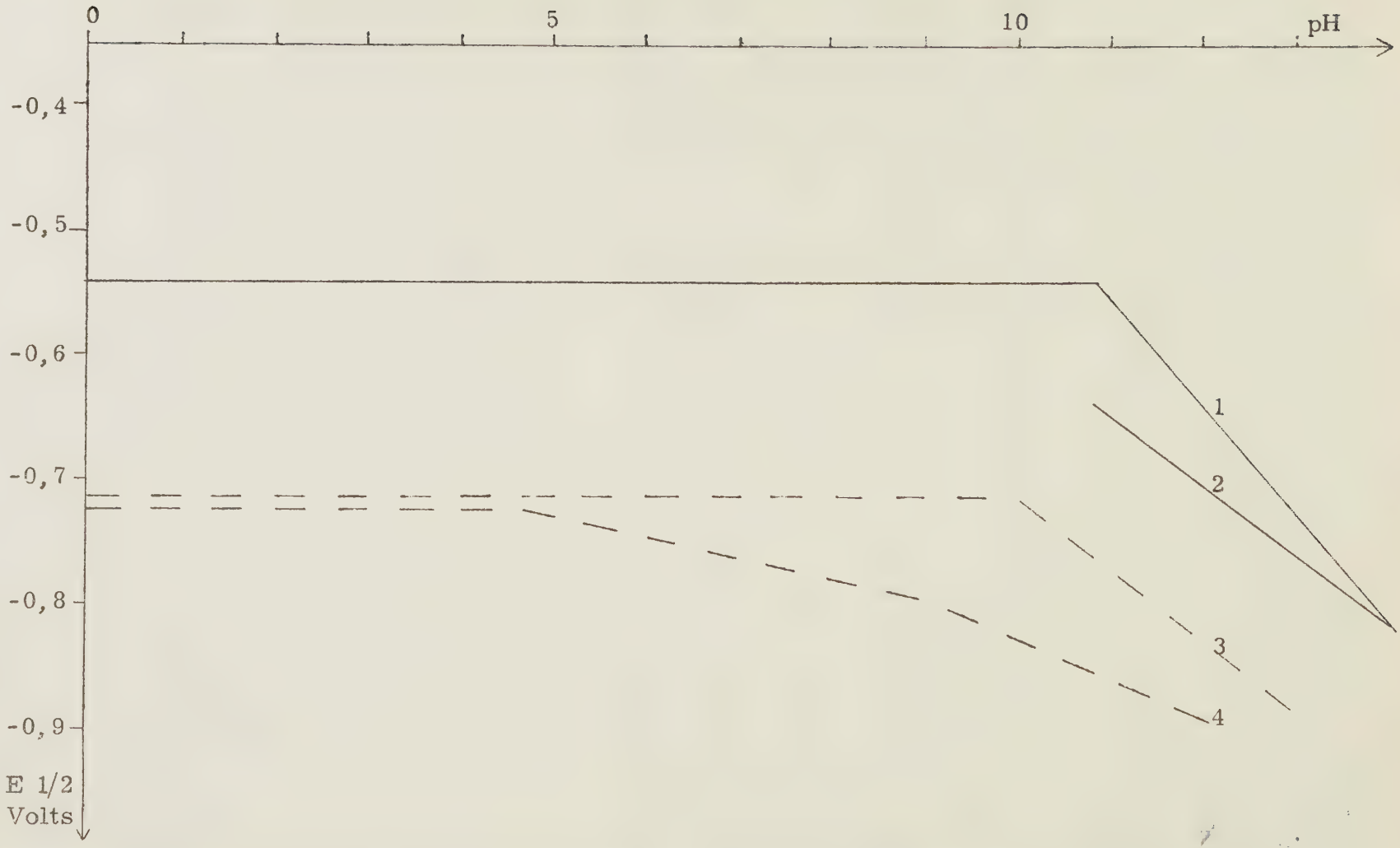


Figure 19. - Comparaison des courbes E 1/2 = f (pH) obtenues par Z. ZABRANSKY (3 et 4) et par nous-même (1 et 2).

En milieu Cl^- 10^{-1} N de pH 0 à pH 10, le potentiel de demi-vague observé par ZABRANSKY est égal à -0,715 V/ECS (-0,545 - 0,170), valeur inférieure à celle que nous observons en milieu Cl^- N : -0,60 V. Nous n'avons pas trouvé d'explication à cette différence.

Par ailleurs, la pente de la droite E 1/2 = f (pH) obtenue par ZABRANSKY en milieu KOH + KNO_3 est égale à 59 mV/un. pH alors que nous obtenons 85 mV/un. pH en milieu NaOH + $NaClO_4$. Nous avons pensé que ZABRANSKY avait mis en évidence l'influence de la précipitation de Cd^{2+} - $(NO_3^-)_{0,4}(OH^-)_{1,6}$ ($K_s = 10^{-11,28}$), précipité dont l'existence a été signalée par W. FEITKNECHT (53) ; cet auteur signalant également l'existence du composé $Cd^{2+}(Cl^-)_x(OH^-)_{2-x}$ ($K_s = 10^{-11,70}$ à $10^{-12,64}$) (54), nous avons repris l'étude de la droite E 1/2 = f (pH) en milieu NaOH + NaCl ($\mu = 1$) et obtenu une pente de 60 mV/un. pH (courbe 2) ce qui confirmerait notre hypothèse.

Enfin, ZABRANSKY signale que la courbe 3 qu'il a obtenue n'est valable que dans un milieu où ne se forment ni complexes, ni précipités excepté $Cd(OH)_2$ et qu'en fixant le pH à l'aide de tampons HBO_2/BO_2^- et $H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}$, il a obtenu la courbe 4, laquelle se situe entièrement à des potentiels inférieurs à ceux de la courbe 3. Ceci concorde avec l'hypothèse de la formation de complexes ou de précipités entre Cd^{2+} et les ions du tampon utilisé.

VII - AMALGAME DE GALLIUM.

ETUDE PAR CHRONOAMPEROMETRIE LINEAIRE.

L'amalgame de gallium a été étudié par E.D. MOORHEAD (55) dans une Thèse intitulée : "A reversible dropping gallium amalgam electrode". Cet auteur a utilisé une électrode à gouttes d'amalgame de gallium pour tracer les vagues anodique, cathodique et composite en présence de NO_3^- et de SCN^-. En milieu KNO_3 0,1 M le système est irréversible : E 1/2 an = -0,76 V/ECS, E 1/2 cath. = -1,05 V/ECS. En milieu KCSN 7,5 M, le système devient réversible :

$$E\ 1/2\ an = E\ 1/2\ cath = -0,90\ V/ECS.$$

La hauteur des vagues correspond à l'échange de trois électrons.

A. - INFLUENCE DU pH (56).

Nous avons constaté que les suspensions d'hydroxyde $Al_2O_3 nH_2O$ obtenues par précipitation de Al^{3+}, le tampon HBO_2/BO_2^- et le tampon HY^{3-}/Y^{4-} ne complexaient pas Ga^{3+}. Nous n'avons pas trouvé d'autres tampons non complexants dans le domaine s'étendant de pH3 à pH 11.

Le tableau XVII résume les valeurs E 1/2 obtenues dans les différentes solutions utilisées. De pH 0 à pH 2, la réduction des ions H^+ débute au même potentiel que l'oxydation de Ga(Hg) et les courbes i = f (E) obtenues sont déformées.

Dans tous les autres milieux, les courbes sont bien définies (cf. figure 20). A partir des valeurs E 1/2 relevées sur ces chronoampérogrammes, nous pouvons mettre en évidence la variation de E 1/2 en fonction du pH. La courbe obtenue comprend trois parties (figure 21).

De pH 2 à pH 3,5, le potentiel de demi-vague est constant et égal à $-0,73 \pm 0,01$ V. Cette valeur est très supérieure à la valeur E 1/2 cath. $= -1,08 \pm 0,01$ V que nous déterminons en milieu non complexant. Le système $Ga(Hg)/Ga^{3+}$ est donc lent en milieu acide. A la réaction d'oxydation :

$$Ga(Hg) \longrightarrow Ga^{3+} + 3\ e$$

correspond une courbe i = f (E) dont le potentiel de demi-vague :

$$E\ 1/2 = E_o^a + \frac{0,019}{\beta} \log \frac{k_{Ga}}{i_o}$$

est indépendant du pH.

TABLEAU XVII.

Influence du pH sur l'oxydation anodique de l'amalgame de Gallium.

Solution - tampon	pH	E 1/2 en mV	Pente de la courbe E 1/2 = f (pH) en mV/un. log
$HClO_4$ 10^{-2} N	2,0	-715 -780	0
" 3.10^{-3} N	2,45	-715 -740 -760	
" 10^{-3} N	3,0	-730 -735	
Suspension de Al_2O_3, n H_2O dans $NaClO_4$ M	4,1	-750 -770	50 ± 10
HBO_2 / BO_2^-	9,3	-1000	
HY^{3-} / Y^{4-}	10,4	-1055 -1060	95 ± 10
NaOH 10^{-3} N	11,0	-1120 -1130	
" 10^{-2} N	12,0	-1215 -1225	
" 10^{-1} N	13,0	-1320	
" N	14,0	-1380 -1390 -1415	

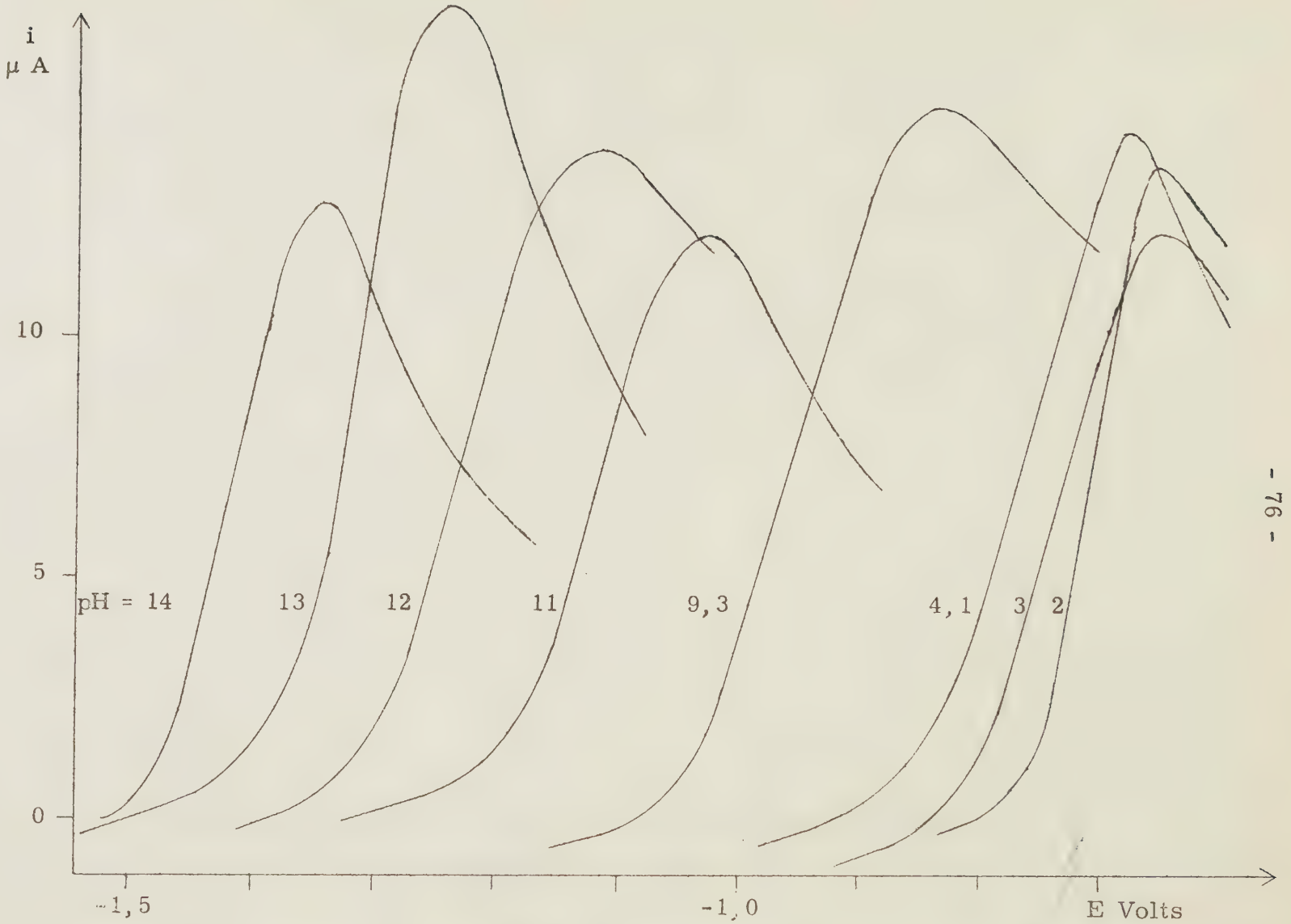


Figure 20. - Courbes i = f (E) relatives à l'oxydation de l'amalgame de gallium en milieux tamponnés.

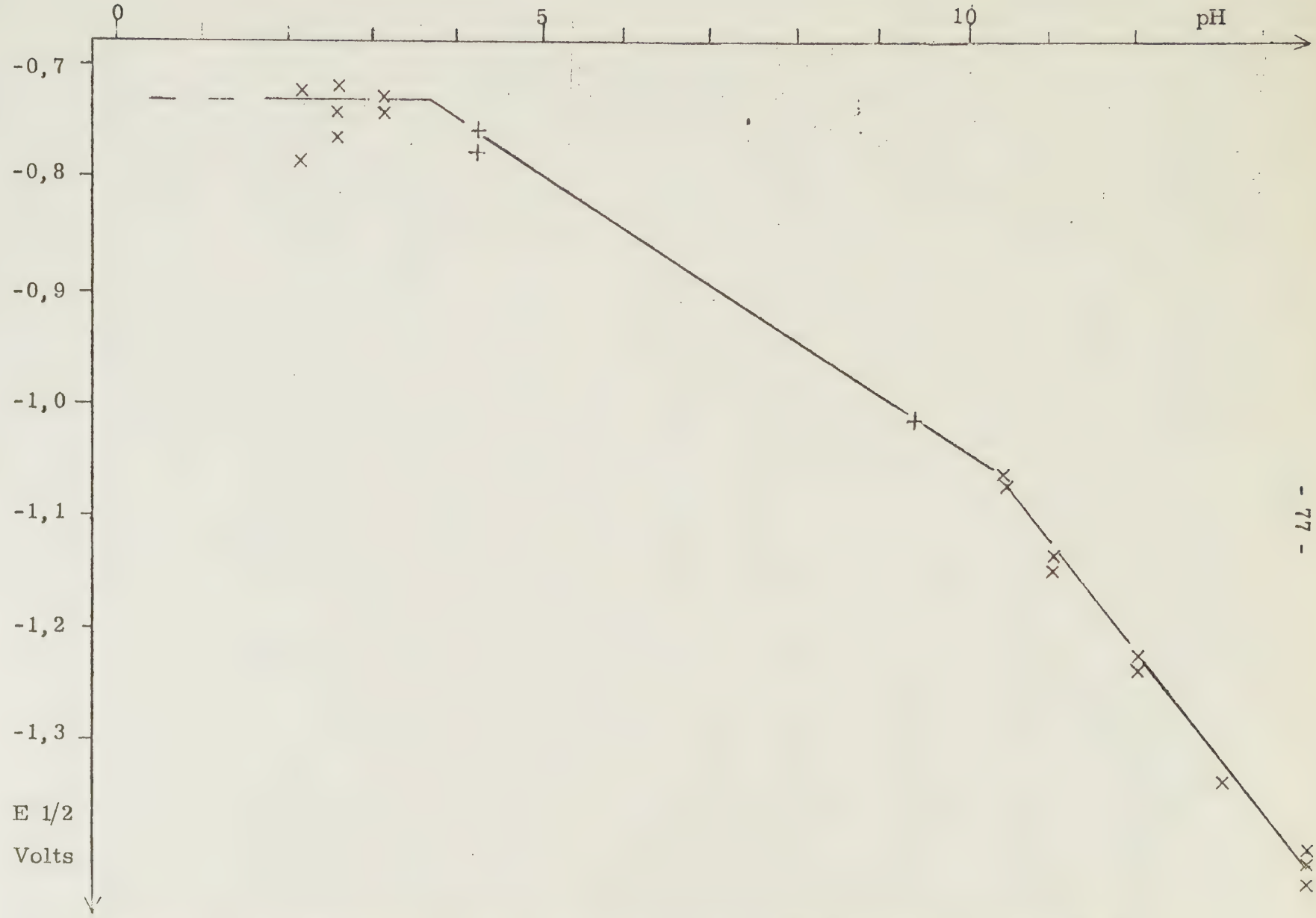


Figure 21. - Influence du pH sur le potentiel de demi-vague relatif à l'oxydation de l'amalgame de gallium.

De pH 3,5 à pH 10, la courbe E 1/2 = f (pH) est une droite de pente -0,05 ± 0,01 V/un. pH. Si toutes les réactions sont rapides à l'électrode, à la réaction d'oxydation :

$$Ga(Hg) + 3\,OH^- + 3\,e \longrightarrow Ga(OH)_3 \downarrow$$

doit correspondre une courbe i = f (E) dont le potentiel de demi-vague :

$$E\,1/2 = E_o^a + 0,019 \log K_s - 0,019 \log \frac{[Ga]_a}{2} - 0,019 \log [OH^-]^3$$

varie comme -0,058 pH. C'est ce que nous observons aux erreurs d'expérience près.

Enfin, de pH 10 à pH 14, le potentiel de demi-vague décroît de $-0,09_5$ ± 0,01 V/un. pH. Dans ce domaine de pH, l'amalgame est oxydé en ions gallates en solution ; les formules proposées pour ces ions correspondent soit à 3 ions OH^- par ion Ga^{3+} ($GaO_3H_2^-$, GaO_3H^{2-}, GaO_3^{3-} (57)) soit à 4 ions OH^- par ion Ga^{3+} ($[Ga_2(OH)_8]^{2-}$ (58)) ; d'après l'équation théorique des courbes i = f (E), le potentiel de demi-vague devrait varier soit comme -0,058 pH, soit comme -0,077 pH, valeurs inférieures à celle que nous observons ; le système $Ga(Hg)/Ga^{3+}$ n'est donc pas rapide en milieu alcalin.

C. - INFLUENCE DE LA FORMATION DE COMPLEXES OU DE PRECIPITES.

Nous avons travaillé selon la méthode décrite pour l'amalgame de bismuth. Les valeurs E 1/2 maximales obtenues en présence des différents ions étudiés sont rassemblées dans le tableau XVIII ainsi que les déplacements Δ E 1/2 observés et celui calculé en supposant les réactions rapides dans le seul cas où la constante de stabilité du complexe formé est connue. Nous constatons que les valeurs observées et calculées ne concordent pas. Nous remarquons que la valeur E 1/2 obtenue en tampon HPO_4^{2-}/PO_4^{3-} (pH 12) se situe sur la courbe E 1/2 = f (pH). L'influence de la formation de l'ion gallate l'emporte sur celle de la précipitation du phosphate.

TABLEAU XVIII

Influence de la formation de complexes sur l'oxydation anodique de l'amalgame de Gallium.

Solution -tampon	pH	E 1/2 en mV	Δ E 1/2 obs. en mV	pK ou pK_s	Δ E 1/2 calc. en mV
HCO_2H/HCO_2^- $\mu = 1$	3,7	- 860	-130	-	-
$HC_2O_4^-/C_2O_4^{2-}$ $\mu = 1$	4,1	- 875	-145	-	-
$CH_3CO_2H/CH_3CO_2^-$ $\mu = 1$	4,8	- 890	-160	-	-
$HC_6H_5O_7^{2-}/C_6H_5O_7^{3-}$ $\mu = 1$	5,5	- 960	-230	-	-
H_2Y^{2-} / HY^{3-} $\mu = 1$	6,2	-1020	-290	20,3	410
$H_2P_2O_7^{2-}/HP_2O_7^{3-}$ $\mu = 1$	6,6	- 960	-230	-	-
$NH_2-NH_3^+/NH_2-NH_2$ $\mu = 1$	6,9	-1060	-330	-	-
$H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}$ $\mu = 1$	7,2	-1000	-270	-	-
HCO_3^- / CO_3^{2-} $\mu = 1$	9,3	-1060	-330	-	-
NH_4^+ / NH_3 $\mu = 1$	9,3	-1210	-480	-	-

VIII - AMALGAME DE ZINC.

ETUDE PAR CHRONOAMPEROMETRIE LINEAIRE.

A. - TRAVAUX ANTERIEURS.

FURMAN et COOPER (34) ont déterminé les valeurs ci-dessous par polarographie anodique avec électrode d'amalgame dilué :

Solution .	E 1/2 an. en mV/ECS.
KCl 0,1 M tamponné à pH 2	-1,0
HCl 0,1 M	-0,98
KCN M	-1,1
NH_3 M + NH_4Cl M	-1,1
NaOH N	-1,3

KEMULA, BEHR et DOJLIDO (59) ont étudié le système $Zn(Hg)/Zn^{2+} + OH^-$ par potentiométrie et par polarographie. Ils ont constaté que pour $[OH^-] < 10^{-4}$ N le système était réversible, les potentiels de demi-vague anodique et cathodique étant égaux à -1 V (la solution contient un électrolyte support : $[KCl]$ = 0,2 M). Si $[OH^-] > 3.10^{-3}$ N l'amalgame est oxydé en zincate et les auteurs constatent que le système devient irréversible. Le potentiel de demi-vague cathodique diminue de 117 mV/un. pH. La variation du potentiel de demi-vague anodique n'est pas exactement linéaire et dépend du temps de goutte de l'amalgame. La pente de la tangente à la courbe E 1/2 = f (pH) pour $[OH^-]$ = 1 N est voisine de 120 mV/un. pH.

B. - INFLUENCE DU pH (19).

Nous avons constaté que l'hexaméthylène tétramine ne complexait pas les ions Zn^{2+}. Nous n'avons pas trouvé de tampon non complexant dans le domaine s'étendant de pH 6 à pH 11. Le tableau XIX résume les valeurs E 1/2 obtenues dans les différentes solutions utilisées. De pH 0 à pH 1,45 , la réduction des ions H^+ et l'oxydation de Zn(Hg) ont lieu au même potentiel , et l'on n'observe que la courbe-somme des deux réactions.

Dans tous les autres milieux, les courbes i = f (E) obtenues sont très bien définies (Fig. 22). A partir des valeurs E 1/2 relevées sur ces chronoampérogrammes, nous pouvons étudier la variation de E 1/2 en fonction du pH. La courbe obtenue se compose de deux segments de droite (Fig. 23).

TABLEAU XIX.

Influence du pH sur l'oxydation anodique de l'amalgame de Zinc.

Solution - tampon	pH	E 1/2 en mV		Pente de la courbe E 1/2 = f(pH) en mV/un. log.
$HClO_4$ 3.10^{-2} N	1,45	-960	-970	
" 10^{-2} N	2,0	-955	-965	
" 3.10^{-3} N	2,45	-960	-970	
" 10^{-3} N	3,0	-965		0
$(CH_2)_6N_4H^+/(CH_2)_6N_4$	4,0	-960	-965	
	5,0	-955	-985	
	6,0	-960	-965	
NaOH 10^{-3} N	11,0	-990	-1005	
" 3.10^{-3} N	11,45	-1070	-1075	
" 10^{-2} N	12,0	-1150	-1160	
" 3.10^{-2} N	12,45	-1210	-1230	-120 ± 10
" 10^{-1} N	13,0	-1255	-1265	
" 3.10^{-1} N	13,45	-1325	-1330	
" N	14,0	-1385	-1400	

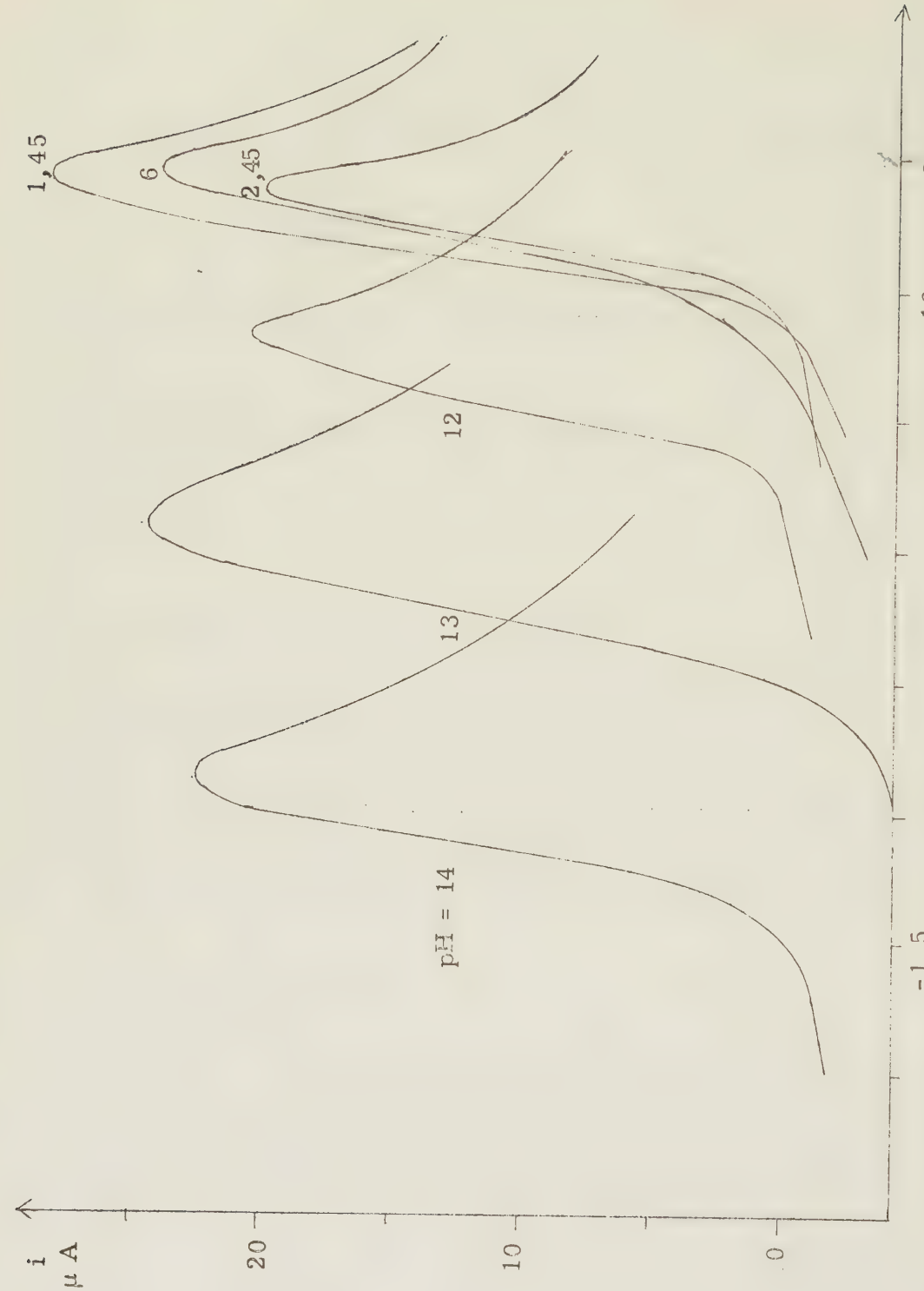


Figure 22. - Courbes i = f (E), relatives à l'oxydation de l'amalgame de zinc en milieux tamponnés.

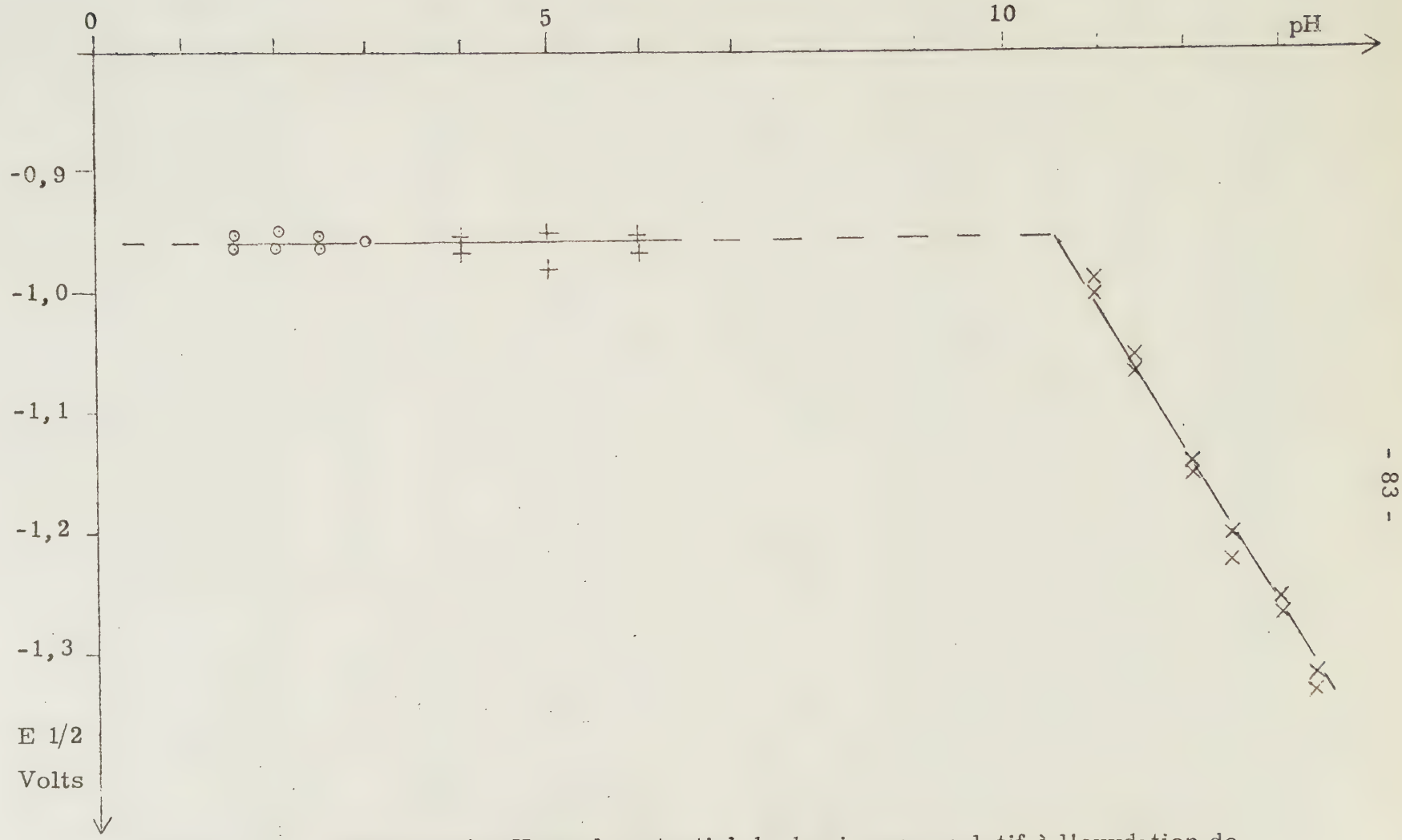


Figure 23. - Influence du pH sur le potentiel de demi-vague relatif à l'oxydation de l'amalgame de zinc.

De pH 1,45 à pH 6, le potentiel de demi-vague est constant et égal à $-0,96_5 \pm 0,01$ V. Cette valeur est pratiquement égale à la valeur E 1/2 cath = $-0,98 \pm 0,01$ V que nous déterminons en milieu non complexant. Le système $Zn(Hg)/Zn^{2+}$ est donc rapide en milieu acide.

A la réaction d'oxydation :

$$Zn(Hg) \longrightarrow Zn^{2+} + 2\,e$$

correspond une courbe i = f (E) dont le potentiel de demi-vague, voisin de E^a_o, est indépendant du pH.

De pH 11 à pH 14, le potentiel de demi-vague décroît comme -0,12 pH jusqu'à -1,39 V. Dans ce domaine de pH, l'amalgame est oxydé en zincate ZnO_2^{2-}. Si toutes les réactions étaient rapides à l'électrode, à la réaction d'oxydation :

$$Zn\,(Hg) + {}_2OH^- \longrightarrow Zn\,O_2^{2-} + 2\,e + {}_2H^+$$

correspondrait une courbe i = f (E) dont le potentiel de demi-vague :

$$E\ 1/2 = E^a_o + 0,029 \log K - 0,029 \log \left[OH^-\right]^2 + 0,029 \log \left[H^+\right]^2$$

varierait comme -0,116 pH. C'est ce que nous observons aux erreurs d'expérience près. Cette valeur est aussi celle obtenue par KEMULA, BEHR et DOJLIDO (59) en milieu très alcalin. Le système $Zn(Hg)/Zn^{2+}$ n'est cependant pas rapide en milieu NaOH N, la valeur E 1/2 an = - 1,39 V étant très inférieure à la valeur E 1/2 cath. = -1,53 V déterminée par LINGANE (33)dans les mêmes conditions.

De pH 6 à pH 11, nous devrions observer la formation de l'hydroxyde $Zn(OH)_2$ selon la réaction :

$$Zn\,(Hg) + {}_2OH^- \longrightarrow Zn(OH)_2 + 2\,e$$

ce qui conduirait à une courbe E 1/2 = f (pH) de pente -0,058 pH si la réaction est rapide et de pente supérieure à cette valeur si la réaction est lente. Il n'est pas possible de tracer une telle droite entre les points expérimentaux-limites que nous avons obtenus à pH 6 et pH 11 (Fig. 23). La valeur moyenne E 1/2 = $-0,99_5$ déterminée à pH 11 est très voisine des valeurs déterminées en milieu acide. On peut donc supposer que de pH 6 à pH 11 la courbe E 1/2 = f(pH) serait constituée par le prolongement du segment de droite obtenu en milieu acide. Il en découle que la formation de $Zn(OH)_2$ ne modifie pas la valeur du potentiel de demi-vague. Ceci signifie que la vitesse de précipitation de $Zn(OH)_2$ est lente par rapport à la vitesse d'oxydation de Zn(Hg).

Nous constatons que la forme et la position de la courbe E 1/2 = f(pH) ne pouvaient être prévues qu'en milieu acide.

C. - INFLUENCE DE LA FORMATION DE COMPLEXES OU DE PRECIPITES.

Les valeurs E 1/2 maximales obtenues en présence des différents ions étudiés sont rassemblées dans le tableau XX. Nous avons indiqué également les valeurs Δ E 1/2 observées et celles calculées dans les cas où les constantes K ou K_s sont connues et en supposant les réactions rapides. Nous constatons que l'accord entre ces valeurs Δ E 1/2 est satisfaisant lorsque l'oxydation de l'amalgame a lieu en présence de tampon ammoniacal ou de carbonate. En présence de tampon acétate Δ E 1/2 obs. est très supérieur à Δ E 1/2 calc. ; nous observons le phénomène inverse dans tous les autres cas.

A deux exceptions près, la position des courbes i = f (E) ne pouvait être calculée en milieu complexant.

TABLEAU XX.

Influence de la formation de complexes ou de précipités sur l'oxydation anodique de l'amalgame de Zinc.

Solution - tampon	pH	E 1/2 en mV	Δ E 1/2 obs. en mV	pK ou pK_s	Δ E 1/2 calc. en mV
HCO_2H / HCO_2^- $\mu = 1$	3,7	-1060	- 95	-	-
$HC_2O_4^-/C_2O_4^{2-}$ $\mu = 1$	4,1	-1015	- 50	8,8	-230
$CH_3CO_2H/CH_3CO_2^-$ $\mu = 1$	4,8	-1080	-115	1,03	- 30
$HC_6H_5O_7^{2-}/C_6H_5O_7^{3-}$ $\mu = 1$	5,5	-1115 -1125	- 55	-	-
$H_2P_2O_7^{2-}/HP_2O_7^{3-}$ $\mu = 1$	6,6	-1085 -1090	-120	~ 7	-180
$H_2PO_4^-$ / HPO_4^{2-} $\mu = 1$	7,2	-1070	-105	32	-660
HBO_2/BO_2^- 0,25 M dans $NaClO_4$ M	9,3	-1045 -1065	- 90	-	-
NH_4^+ / NH_3 $\mu = 1$	9,3	-1235	-270	8,7	-250
HCO_3^-/CO_3^{2-} $\mu = 1$	9,3	-1140 -1150	-180	10	-210
$H\,Y^{3-}/\,Y^{4-}$ $\mu = 1$	10,4	-1090 -1095	-125	16,1	-460
$C_6H_5OH/C_6H_5O^-$ $\mu = 1$	10,7	-1170 -1180	-210	-	-
HPO_4^{2-}/PO_4^{3-} $\mu = 1$	12,0	-1175	-210	32	- 830

IX - RECAPITULATION DES RESULTATS ET CONCLUSIONS DE LA PREMIERE PARTIE.

Nous avons rassemblé sur un même graphique les courbes E 1/2 = f (pH) relatives aux huit amalgames que nous avons étudiés (Fig. 24).

Nous avons également indiqué les limites du domaine de potentiel où les amalgames sont utilisables : vers les potentiels positifs, cette limite est constituée par l'oxydation du mercure. Nous avons donc relevé sur les polarogrammes relatifs à l'oxydation des amalgames, la valeur du potentiel au moment où le courant dû à l'oxydation du mercure atteignait le dixième de celui dû à l'oxydation du métal amalgamé. Nous obtenons ainsi la limite supérieure du domaine de potentiel à 50 mV près (il ne s'agit pas d'une courbe E 1/2 = f (pH)).

Vers les potentiels négatifs, la limite est constituée par la réduction des ions H^+ en milieu acide et neutre, par celle de l'électrolyte-support en milieu alcalin. Nous avons indiqué cette limite en utilisant le même procédé approximatif que pour l'oxydation du mercure. Nous constatons ainsi que les amalgames sont utilisables de +0,5 à -0,8 V en milieu acide non complexant et de -0,1 à -2 V en milieu alcalin non complexant. Bien entendu, la présence d'ions susceptibles de complexer Hg^{2+}, donc de faciliter l'oxydation du mercure, restreint ce domaine vers les potentiels positifs : en présence d'iodure à pH 0 le mercure s'oxyde dès -0,4 V.

En étudiant chaque amalgame, nous avions comparé la courbe E 1/2= = f (pH) obtenue avec celle que l'on aurait pu tracer à partir de l'équation des vagues théoriques ; nous résumerons ici l'ensemble de nos constatations : les résultats obtenus concordent avec la théorie dans le cas de l'oxydation de l'amalgame de plomb en milieu alcalin, de l'amalgame de thallium dans tout le domaine de pH et de l'amalgame de zinc en milieu très acide ou très alcalin. Les valeurs expérimentales et théoriques diffèrent peu dans le cas de l'oxydation des amalgames de plomb et de cadmium en milieu acide. Dans tous les autres cas, les systèmes sont lents et les valeurs E 1/2 expérimentales sont inférieures aux valeurs théoriques.

Si nous résumons de même les résultats obtenus en milieux complexants, nous constatons que nous avons déterminé expérimentalement 91 valeurs de potentiels de demi-vague, dont 33 étaient calculables à partir des constantes K ou K_s. Sur ces 36 valeurs, 14 seulement sont en accord avec la valeur théorique.

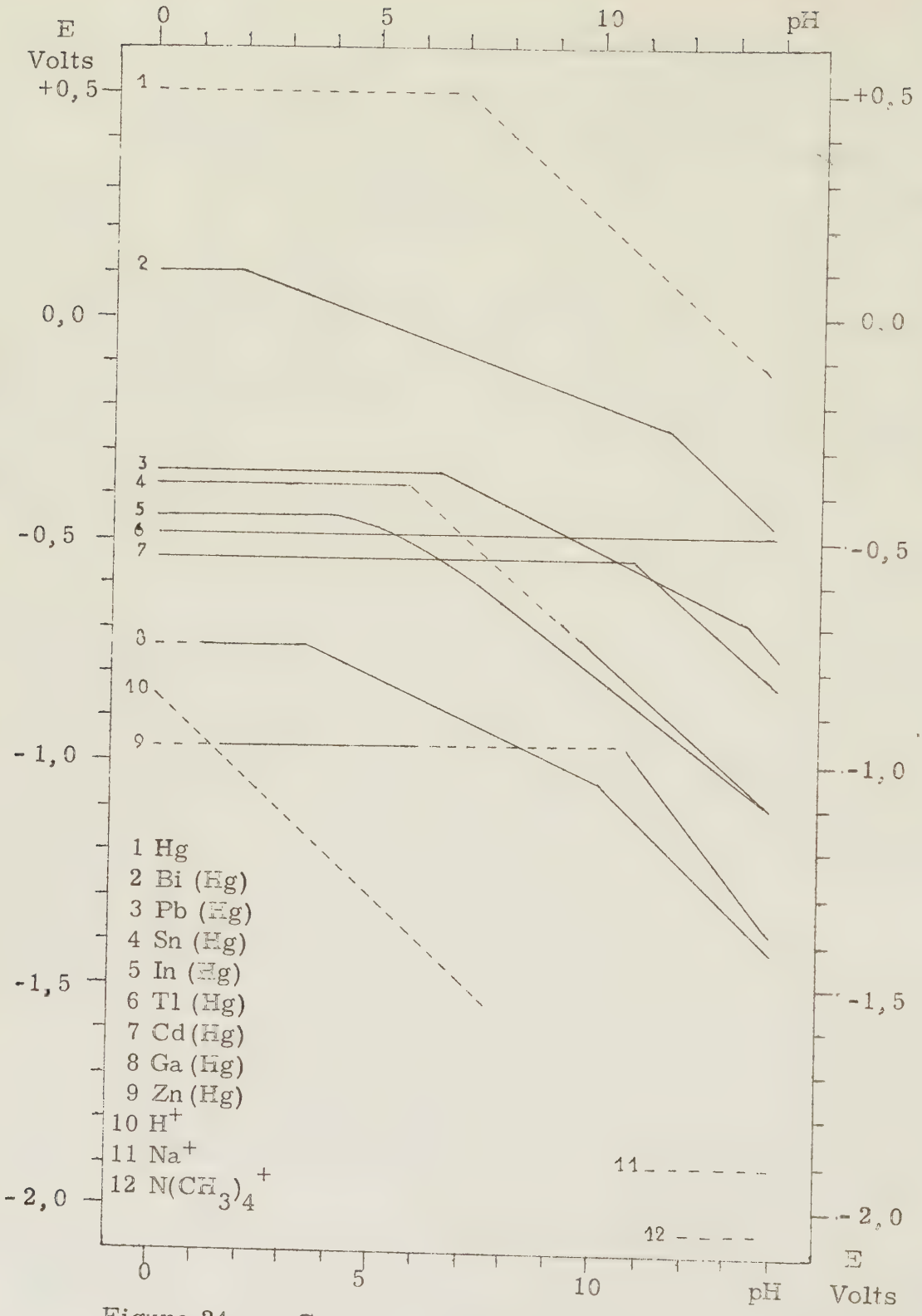


Figure 24. - Comparaison des courbes E 1/2 = f (pH) des différents amalgames étudiés.

Lorsque les valeurs diffèrent, les écarts sont parfois considérables : ainsi la présence de CN^- 10^{-1} N devrait abaisser de 1360 mV le potentiel de demi-vague relatif à l'oxydation de l'amalgame de cadmium ; or, le déplacement observé est de -335 mV seulement. Les prévisions déduites des courbes intensité-potentiel expérimentales et concernant les possibilités de réaction entre oxydants et amalgames seront donc sensiblement différentes de celles déduites de la comparaison des potentiels d'équilibre (normaux ou apparents). Le problème est de savoir si les prévisions déduites des courbes $i = f(E)$ sont plus satisfaisantes que celles déduites de la comparaison des potentiels d'équilibre.

C'est ce que nous examinerons dans la deuxième partie de cette étude.

DEUXIEME PARTIE.

UTILISATION DES COURBES D'OXYDATION DES AMALGAMES.

GENERALITES .

Nous avons indiqué au début de cette étude (page 2) la méthode de prévision des réactions à partir des courbes intensité-potentiel. Avant de vérifier l'exactitude des prévisions déduites de la position relative des courbes $i = f(E)$ correspondant, d'une part à l'oxydation de l'amalgame, d'autre part à la réduction des oxydants, nous préciserons quelques détails d'application.

J. COURSIER (1) a vérifié que la courbe $i = f(E)$ relative à la réduction d'un oxydant, sur électrode de mercure, se superpose à celle obtenue sur l'amalgame comme électrode. Nous pourrons donc utiliser pour la prévision des réactions les nombreuses courbes de réduction des oxydants sur électrode de mercure qui ont été publiées. La position de ces courbes étant repérée par la valeur E 1/2 cath du potentiel de demi-vague nous ferons la comparaison avec les valeurs E 1/2 an relatives à l'oxydation de différents amalgames dans le même milieu.

D'après la figure 25, nous prévoyons que la réaction aura sûrement lieu avec une vitesse $K i_{ox}$, si E 1/2 an $<$ E 1/2 cath (cas de M_1 (Hg)). Si ces deux valeurs sont voisines, la réaction aura encore lieu mais avec une vitesse $K i$ inférieure à $K i_{ox}$ (cas de M_2 (Hg)). On pourra augmenter cette vitesse en utilisant un amalgame beaucoup plus concentré que l'oxydant à réduire.

Enfin, si E 1/2 an devient supérieur à E 1/2 cath, la réaction n'aura plus lieu (cas de M_3 (Hg)).

Nous allons vérifier ces prévisions en relevant dans la littérature tous les exemples de réduction par les amalgames liquides afin de nous assurer qu'aucune réaction ne se produit dans le cas où E 1/2 an $>$ E 1/2 cath. Nous montrerons ensuite par deux exemples de réactions inédites, que la réduction a lieu lorsque E 1/2 an est inférieur ou égal à E 1/2 cath.

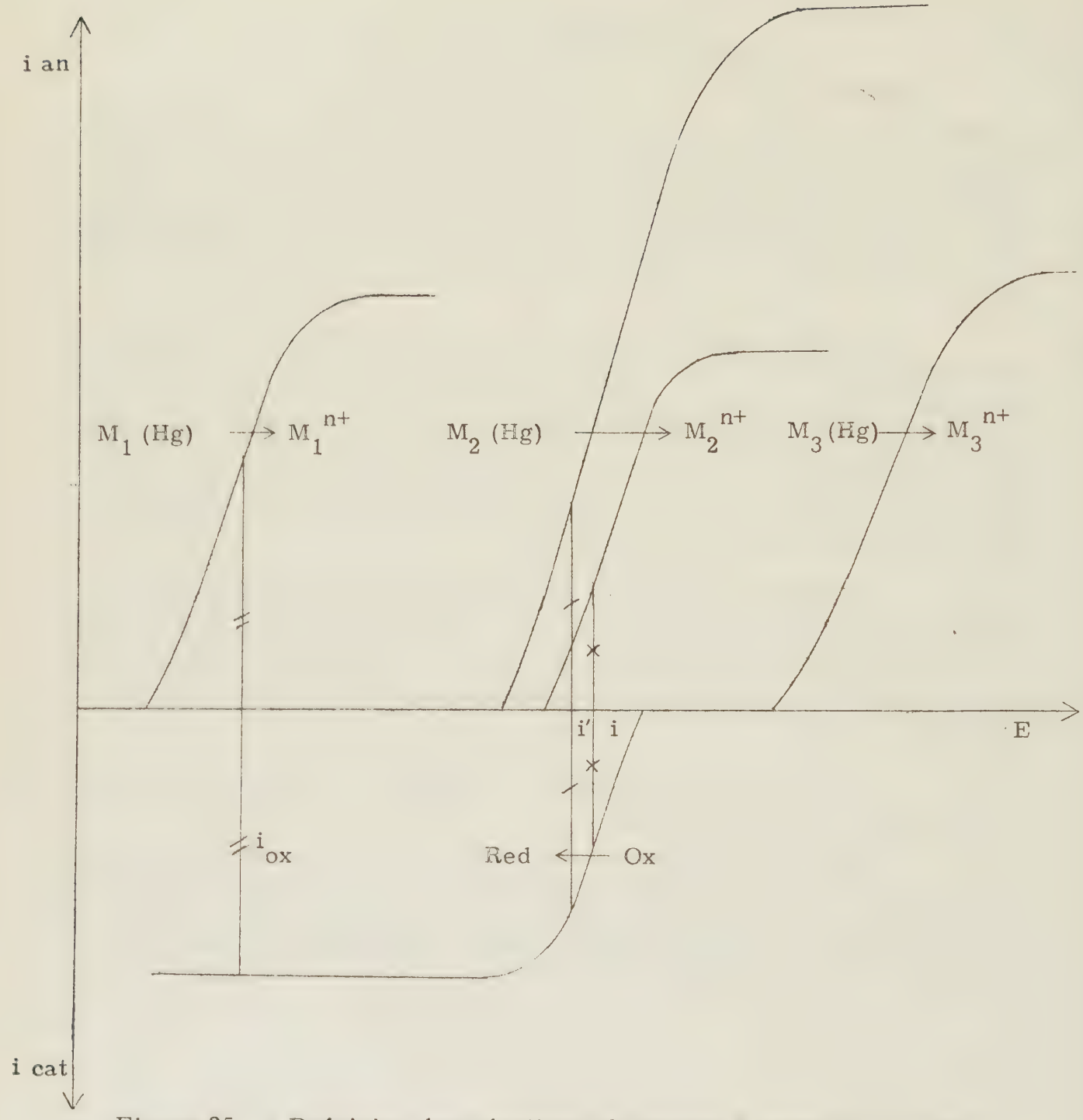


Figure 25. - Prévision des réactions chimiques à partir des courbes intensité-potentiel.

CHAPITRE III.

EXAMEN DES REDUCTIONS CONNUES.

Nous avons relevé dans la littérature tous les exemples de réduction par les amalgames liquides et nous avons étudié plus spécialement les articles donnant des modes opératoires précis (les indications "milieu acide" ou "milieu acide dilué" sont inutilisables pour notre démonstration). Lorsque le milieu où s'effectue la réaction était bien précisé, nous avons pu, soit rechercher dans la littérature la valeur du potentiel E 1/2 cath dans ce milieu, soit la déterminer nous-même et la comparer au potentiel E 1/2 an relatif à l'oxydation dans le même milieu de l'amalgame utilisé comme réducteur.

Nous présentons cette comparaison sous forme de tableau dans les pages qui suivent ; les valeurs de potentiel sans référence sont le résultat de nos déterminations. L'indication $> Hg$ signifie que le potentiel de demi-vague de l'oxydant est supérieur au potentiel d'oxydation du mercure dans le milieu étudié.

Nous remarquons que l'amalgame de zinc est le réducteur le plus fréquemment cité, ce qui traduit bien l'empirisme avec lequel ont été employés les amalgames : faute de guide concernant les possibilités de réaction, les chimistes ont utilisé le réducteur le plus énergique qu'ils connaissaient afin d'obtenir la réduction à coup sûr. C'est ainsi que les ions Ag^+ et Fe^{3+} ont été réduits par l'amalgame de zinc ; or, sur l'électrode à gouttes de mercure ces ions sont réduits à un potentiel supérieur au potentiel d'oxydation du mercure ((52) , pages 475 et 500). D'après les courbes i = f (E) ils sont donc réductibles par le mercure lui-même. C'est en effet ce qu'on montré I.I. YOSHIMURA (60), N.H. FURMAN et W.M. MURRAY (61) et Le ROY W. Mac CAY et W.T. ANDERSON (62, 63, 64) qui ont réduit non seulement Fe^{3+} en Fe^{2+}, mais encore V^{5+} en V^{4+}, Cu^{2+} en Cu^+, W^{6+} en W^{5+}, Mo^{6+} en Mo^{5+}, et Sb^{5+} en Sb^{3+} par le mercure seul, sans qu'il soit nécessaire de préparer un amalgame. Par contre, As^{5+}, Sn^{4+}, Pb^{2+}, Cd^{2+} et Bi^{3+} ne sont pas réductibles par le mercure, ce qui était prévisible d'après les valeurs des potentiels de demi-vague (cf. tableau 21).

Nous possédons finalement des renseignements précis sur 49 exemples de réduction par les amalgames. Dans 47 cas, E 1/2 an est inférieur ou égal à E 1/2 cath. Dans les deux autres cas, la différence E 1/2 an - E 1/2 cath ne dépasse pas 50 mV (réduction de Re^{7+} en Re^{4+}, de Cr^{3+} en Cr^{2+} par Pb (Hg)) et la réduction est obtenue avec un amalgame plus concentré que le corps à réduire.

TABLEAU XXI.

Oxydant	Forme réduite	Référence	Milieu	Amalgame	E 1/2 cath. V/ECS	Référence	E 1/2 an V/ECS
Acide maléïque	Acide succinique	65-66	Tampon acétique	Zn	-0,96	52, p. 713	-1,09
Ag^{+}	Ag^{o}	67	HCl 0,1 N	Zn	> Hg	52, p. 500	# -1,00
		68	HCl 2 N	Sn	> Hg	52, p. 500	-0,44
Au^{3+}	Au^{o}	69	H_2SO_4 6 N	Sn	> Hg	52, p. 501	< -0,44
Benzile	Benzoïne	70	Tampon acétique	Zn	Benzile → Benzoïne -0,54 Benzoïne → Hydro.b. -1,25	71	-1,09
Bi^{3+}	Bi^{o}	67	HCl 0,1 N	Zn	# 0,09	52, p. 547	# -1,00
Br^{6+}	Br^{-}	65	Tampon acétique	Zn	-0,2	-	-1,09
Cd^{2+}	Cd^{o}	67	HCl 0,1 N	Zn	-0,6	52, p. 504	# -1,00
Cu^{2+}	Cu^{+}	72	HCl 7 à 10 N	Bi	> Hg	73	< -0,1
Cu^{+}	Cu^{o}	67	HCl 0,1 N	Zn	> -0,22	52 p. 494	# -1,00
Cu^{2+}	Cu^{o}	68	HCl 1 à 2 N	Sn	$Cu^{2+} \rightarrow Cu^{+}$ > Hg $Cu^{+} \rightarrow Cu^{o}$ -0,22	-	-0,44
Cr^{3+}	Cr^{2+}	74	HCl 0,1 à 2,5 N	Zn	-0,45	75	# -1,01
				Pb	-0,45	75	# -0,4
2-4 dinitro toluène	2-4 diamino toluène	70	Tampon acétique	Zn	-0,45	76	-1,09

Fe^{3+}	Fe^{2+}	77	HCl N	Zn	> Hg	52, p. 475	-1,01
		68	HCl 1 à 2 N	Sn	> Hg	52, p. 475	-0,44
		78	H_2SO_4 6 à 8 N	Sn	> Hg	52, p. 475	<-0,45
		79	H_2SO_4 ou HCl concentré	Pb	> Hg	52, p. 475	<-0,4
		80	HCl concentré	Bi	> Hg	52, p. 475	<-0,1
		81	H_2SO_4 6 à 10 N	Bi	> Hg	52, p. 475	< 0,0
$Fe(CN)_6^{3-}$	$Fe(CN)_6^{4-}$	67	HCl 0,1 N	Zn	# + 0,23	52, p. 480	#-1,00
Hg^{2+}	Hg^{o}	68	HCl 2 N	Sn	= Hg	-	-0,44
Mn^{7+}	Mn^{2+}	68	HCl 6 N	Sn	> Hg	52, p. 468	<-0,44
Mo^{6+}	Mo^{3+}	77	H_2SO_4 4 N	Zn	-0,29	82	<-1,05
		83	H_2SO_4 2 N	Cd	-0,20	82	<-0,57
		69	H_2SO_4 2 à 8 N	Sn	#-0,20	52, p. 459	<-0,44
		80	HCl 4, 78 N	Bi	#-0,00	84	<-0,1
	Mo^{5+}	77	H_2SO_4 concentré	Bi	> Hg	52, p. 459	# 0,00
		80	HCl 1,73 à 2,63 N	Bi	-0,15	84	<-0,1
Nb^{5+}	Nb^{3+}	85	H_2SO_4 7 N	Zn	~ -1,05	86	<-1,05
p. nitro-phénol	p. amino phénol	70	Tampon acétique	Zn	-0,55	87	-1,09

TABLEAU XXI (suite)

Oxydant	Forme réduite	Référence	Milieu	Amalgame	E 1/2 cath. V/ECS	Référence.	E 1/2 an V/E C S
Pb^{2+}	Pb^{o}	67	HCl 0,1 N	Zn	-0,40	52, p. 528	#-1,00
		68	HCl 1 à 2 N	Sn	-0,44	52, p. 529	-0,44
Quinone	Hydro-quinone	70	Tampon acétique	Zn	+0,18	-	-1,09
Re^{7+}	Re^{4+}	88	HCl N	Pb	-0,45	89	-0,40
S^{4+}	S^{3+}	90	H_2SO_4 dilué	Zn	#-0,2	91	-1,05
Sb^{3+}	Sb^{o}	67	HCl 0,1 N	Zn	#-0,15	52, p. 547	#-1,00
Sb^{5+}					$Sb^{5+} \rightarrow Sb^{3+}$ > Hg		
Sb^{3+}	Sb^{o}	68	HCl 4 N	Sn	$Sb^{3+} \rightarrow Sb^{o}$ # -0,2	52, p. 548	<-0,44
Se^{4+}	Se^{o}	92	$HNO_3 . 10^{-2}$ à 5 N $HCl . 10^{-3}$ à 5 N $H_2SO_4 . 10^{-3}$ à 2 N	Cd	<-0,6	52, p. 565	-0,55 à -0,6

Sn^{2+}	Sn^{o}	67	HCl 0,1 N	Zn	# -0,47	52, p. 523	#-1,00
Sn^{4+}	Sn^{2+}	68	HCl 6 N	Sn	# -0,1	52, p. 527	<-0,44
		72	HCl 5 à 12 N	Bi	# -0,1	52, p. 527	<-0,1
Ti^{4+}	Ti^{3+}	69	H_2SO_4 6 N	Sn	-0,43	-	<-0,44
		80	HCl 5 à 7 N	Bi	-0,15	93	<-0,1
U^{6+}	U^{3+}	80	HCl 2 à 6 N	Zn	-0,92	-	<-1,01
V^{5+}	V^{4+}	86	HCl ou H_2SO_4 concentré	Bi	> Hg	52, p 447	<-0,00
W^{6+}	W^{3+}	79	HCl concentré	Cd	-0,60	52, p. 459	<-0,60
		69	H_2SO_4 6 N	Sn	-0,40	-	<-0,44
	W^{5+}	80	HCl concentré	Bi	> Hg	52, p. 461	<-0,1

Nous vérifions donc ainsi qu'aucune réduction n'est signalée dans les cas où E 1/2 an est très supérieur à E 1/2 cath.

Aucun fait expérimental connu n'infirmant notre hypothèse sur la prévision des réactions à partir des courbes intensité-potentiel , nous allons maintenant la confirmer par l'étude de deux réductions inédites suggérées par l'examen de ces courbes : la réduction des ions Eu^{3+} et celle du dinitro 1-2 benzène.

CHAPITRE IV.

REDUCTION DE L'EUROPIUM PAR L'AMALGAME DE CADMIUM.

I - PREVISIONS DEDUITES DES COURBES INTENSITE-POTENTIEL.

Les potentiels normaux d'équilibre des deux systèmes Eu^{2+}/Eu^{3+} et $Cd(Hg)/Cd^{2+}$ sont respectivement -0,68 V/ECS (94, p. 294) et -0,65 V/ECS (94, p. 172). D'après ces valeurs les ions Eu^{3+} devraient être réduits par l'amalgame de cadmium concentré en milieu acide non complexant. La réaction n'a jamais n'a jamais été signalée.

Ce fait est en accord avec les prévisions déduites de la comparaison des courbes i = f (E) relatives à la réduction de Eu^{3+} d'une part, à l'oxydation de Cd(Hg) d'autre part.

Les courbes i = f (E) du système Eu^{2+}/Eu^{3+} ont été étudiées par VLCEK (95) dans un article très détaillé dont nous extrayons les constatations qui suivent. En milieu acide non complexant ($HClO_4$ 6.10^{-2} N) le système Eu^{2+}/Eu^{3+} est irréversible, la valeur E 1/2 cath = -0,66 V/ECS étant très inférieure à celle de E 1/2 an = - 0,49 V/ECS. L'addition d'ions Cl^- à la solution provoque un déplacement des vagues anodique et cathodique représenté figure 26.

En milieu $[Cl^-] > 9$ N (solution saturée en $CaCl_2$) les potentiels de demi-vague cathodique (-0,53 V) et anodique (-0,52 V) sont pratiquement égaux bien que la pente des courbes i = f (E) ne corresponde pas à une réaction réversible.

Retenons les valeurs E 1/2 cath = -0,66 V en milieu $HClO_4$ 6.10^{-2} N et E 1/2 cath = -0,53 V en milieu $HClO_4$ 6.10^{-2} N + $CaCl_2$ $\sim$ 4,3 M et comparons-les aux valeurs E 1/2 an relatives à l'oxydation de l'amalgame de cadmium dans les mêmes milieux, soit -0,54 V en milieu non complexant et -0,65 V en milieu complexant (Tableau XXII).

Nous en déduisons que la réaction n'est pas possible en milieu acide non complexant (contrairement aux prévisions erronnées déduites des potentiels normaux d'équilibre) mais qu'elle le devient en milieu complexant. Nous avons vérifié ces prévisions par l'étude directe de la réduction.

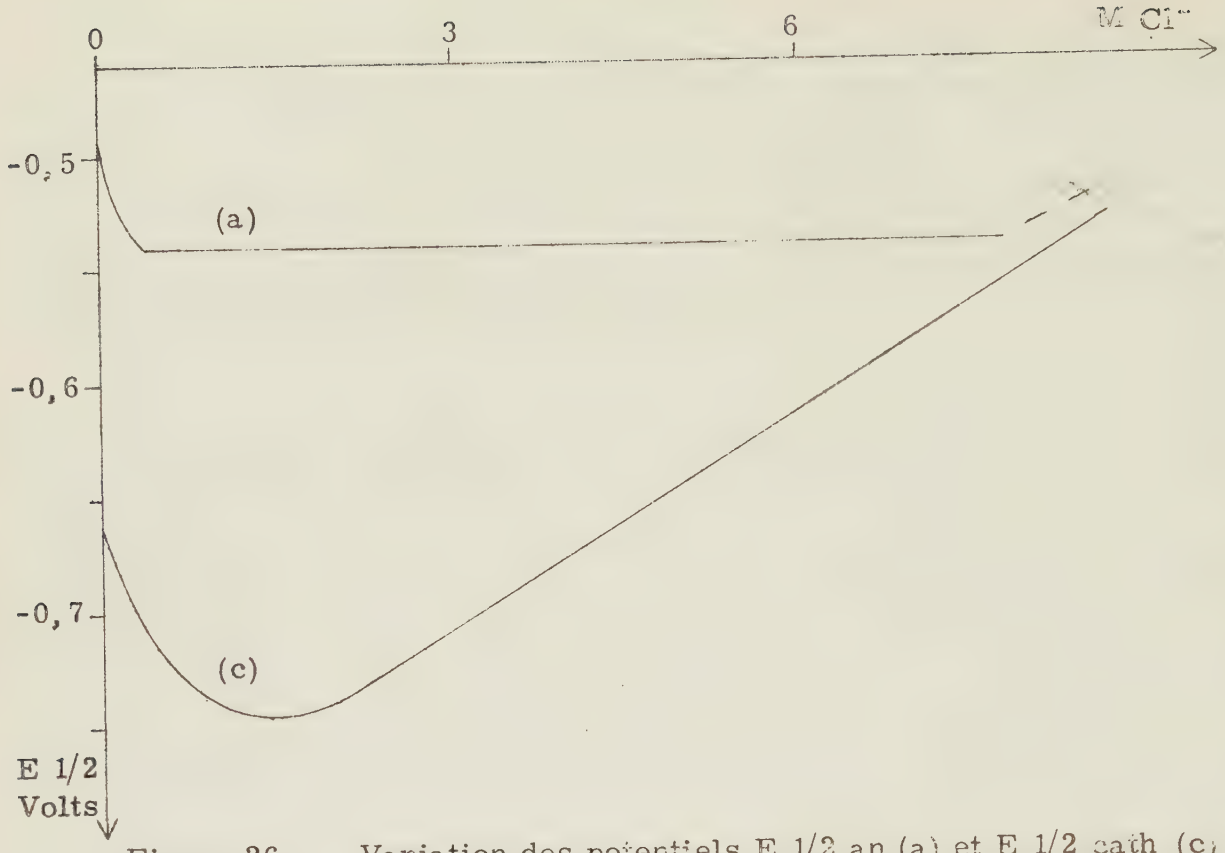


Figure 26. - Variation des potentiels E 1/2 an (a) et E 1/2 cath (c) du système Eu^{2+}/Eu^{3+} en milieu chlorhydrique (d'après A.A. VLČEK (95)).

TABLEAU XXII.

E 1/2 en V/ECS / Solution	$Eu^{2+} \longrightarrow Eu^{3+}$	$Eu^{3+} \longrightarrow Eu^{2+}$	$Cd(Hg) \longrightarrow Cd^{2+}$
$HClO_4$ 6.10^{-2} N	-0,49	-0,66	-0,54
$HClO_4$ 6.10^{-2} N + $CaCl_2$ ~ 4,3 M	-0,52	-0,53	-0,65

II - REDUCTION DES IONS Eu^{3+}.

A. - PREPARATION DES REACTIFS.

L'amalgame de cadmium , 10^{-1} N environ, est préparé par électrolyse d'une solution d'acétate de cadmium pur R.P. dans l'acide sulfurique 2 N sur cathode de mercure.

La solution à réduire est préparée comme suit : on attaque 0,704 g d'oxyde Eu_2O_3 par 7 ml d'acide perchlorique concentré et l'on complète à 100 ml par une solution saturée de $CaCl_2$. Cette solution-mère est ensuite diluée 10 fois par la solution saturée de $CaCl_2$.

La solution à réduire possède donc les caractéristiques suivantes :

- Eu^{3+} : 4.10^{-3} ions-grammes par litre
- $HClO_4$: 5,8 moles-grammes par litre
- $CaCl_2$: 4,27 moles " " "

Le polarogramme de cette solution (Fig. 27 i) ne comporte que la vague de réduction des ions Eu^{3+}.

B. - REDUCTION A POTENTIEL CONTRÔLE.

20 ml de mercure (cathode) et 200 ml de solution à réduire sont placés dans un bécher de 250 ml qui constitue le compartiment cathodique de la cellule d'électrolyse ; le compartiment anodique contient une solution d'acide perchlorique 10^{-1} N environ ; l'anode est un disque de platine ; les deux béchers sont reliés par un pont d'agar-agar (Fig. 28). La solution à réduire est agitée par un barreau aimanté et soumise à un barbotage d'azote. Après 15 minutes, on arrête le barbotage tout en maintenant le courant d'azote au-dessus de la solution et l'on referme le circuit électrique sur un potentiostat (Tacussel) qui maintient le potentiel de la nappe de mercure à -0,75 V/ECS , valeur correspondant au palier de la vague de réduction des ions Eu^{3+} (cf. Figure 27).

L'enregistrement du courant de réduction en fonction du temps (galvanomètre et suiveur de spot SEFRAM) nous donne une courbe exponentielle décroissante (Fig. 29 p). La transformée linéaire $\log (i - i_{résiduel}) = f(t)$ est une droite de pente 117 min/un. log.

La planimètrie de la courbe montre que la réduction nécessite 78 coulombs, ce qui correspond à l'échange de 1,01 électron. La réduction de Eu^{3+} à -0,75 V/ECS conduit donc effectivement à Eu^{2+}. Le polarogramme de la solution ainsi obtenue ne comporte que la vague d'oxydation des ions Eu^{2+} (Fig. 27 f).

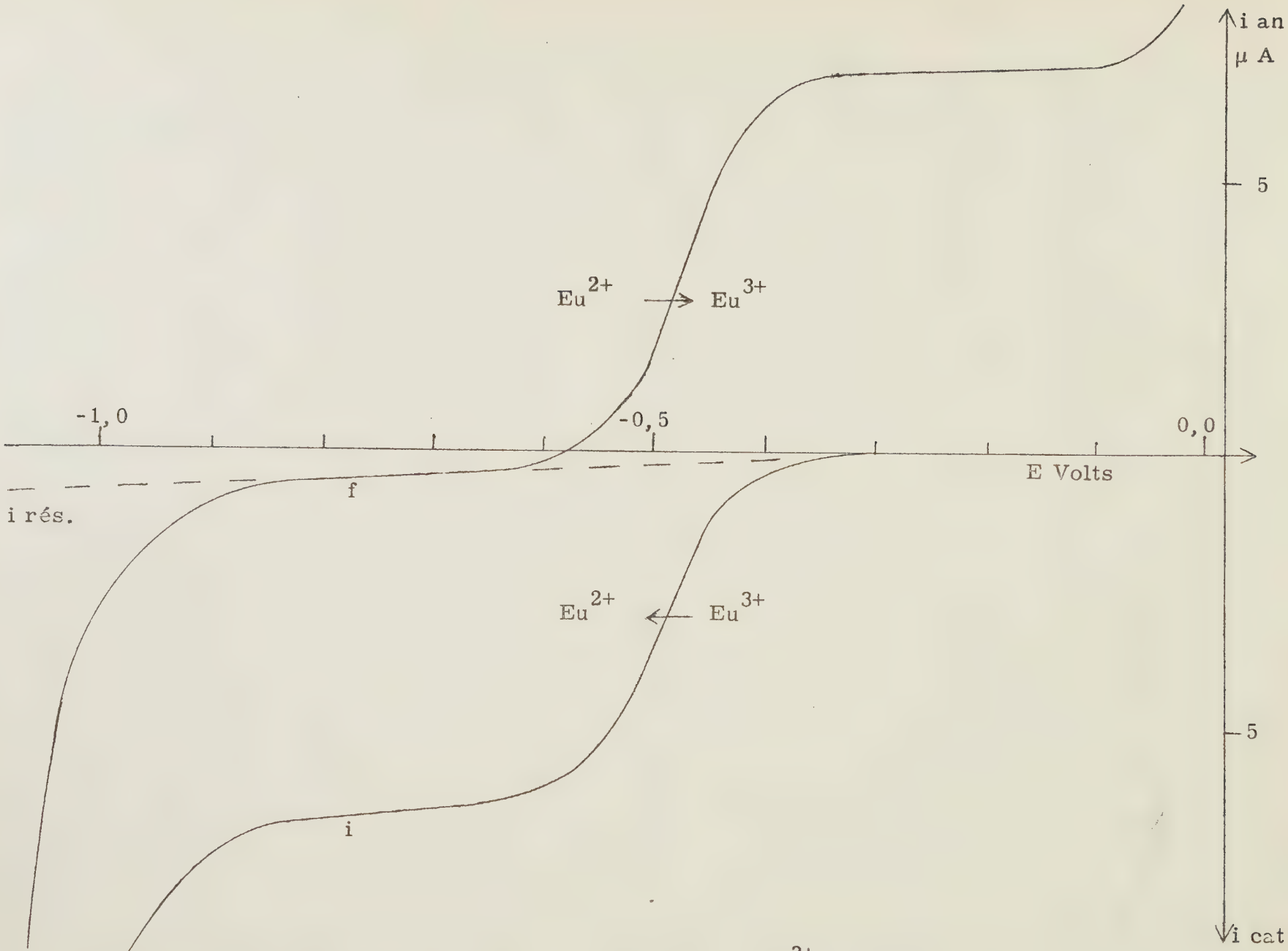


Figure 27. - Polarogrammes d'une solution d'ions Eu^{3+} avant (i) et après (f) réduction à potentiel contrôlé (-0,75 V)

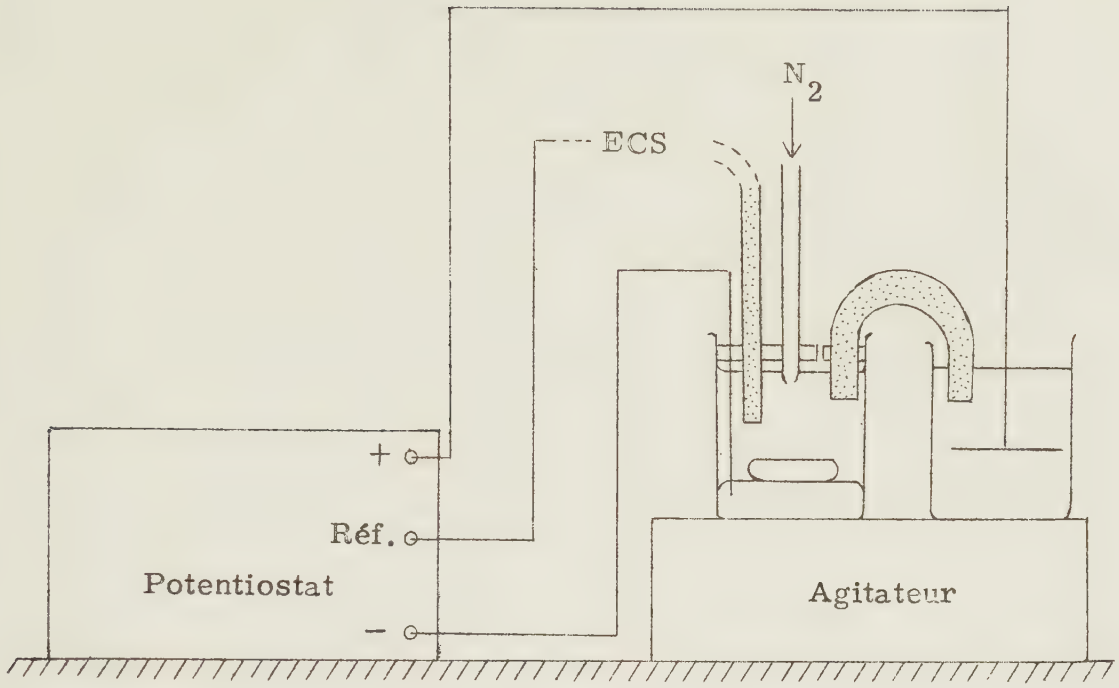


Figure 28. - Dispositif d'électrolyse des solutions d'europium trivalent.

C. - REDUCTION PAR L'AMALGAME DE CADMIUM.

200 ml de solution à réduire sont placés dans un bécher de 250 ml fermé par un bouchon en chlorure de polyvinyle, agités par un barreau aimanté et soumis à un barbotage d'azote. Après 15 minutes, on introduit 20 ml d'amalgame de cadmium.

La réduction est suivie par ampérométrie sur électrode à gouttes de mercure à -0,2 V/ECS, potentiel correspondant à l'apparition des ions Eu^{2+}. Pour éliminer les perturbations dues à l'agitation de la solution, l'électrode à gouttes est protégée par deux cylindres en Téflon percés de fentes selon le schéma proposé par LAITINEN et BURDETT (96) (Fig. 30). Le circuit comporte une résistance - étalon de 50 Ω aux bornes de laquelle est branché un enregistreur MECI - Speedomax. La courbe obtenue est une exponentielle (Fig. 29 c). Nous constatons que le courant-limite est atteint au bout de 4 heures environ ; la transformée log $(i_{lim} - i) = f(t)$ est une courbe

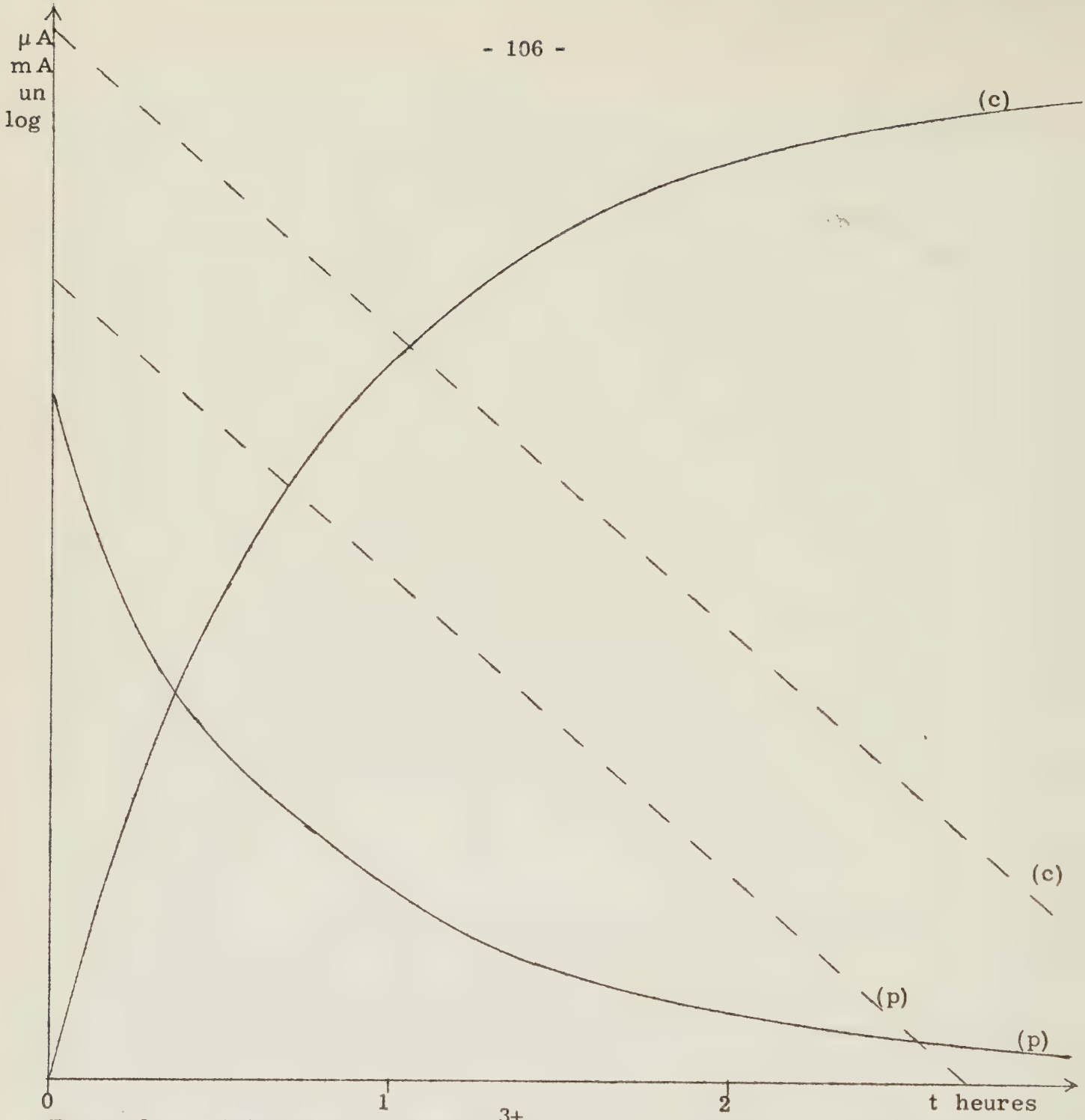


Figure 29. - Réduction des ions Eu^{3+} à potentiel contrôlé (p) et par l'amalgame de cadmium (c)

En traits continus, les courbes $i = f(t)$

En pointillés, les transformées $\log (i - i_{rés}) = f(t)$ (p)

$\log (i_{lim} - i) = f(t)$ (c)

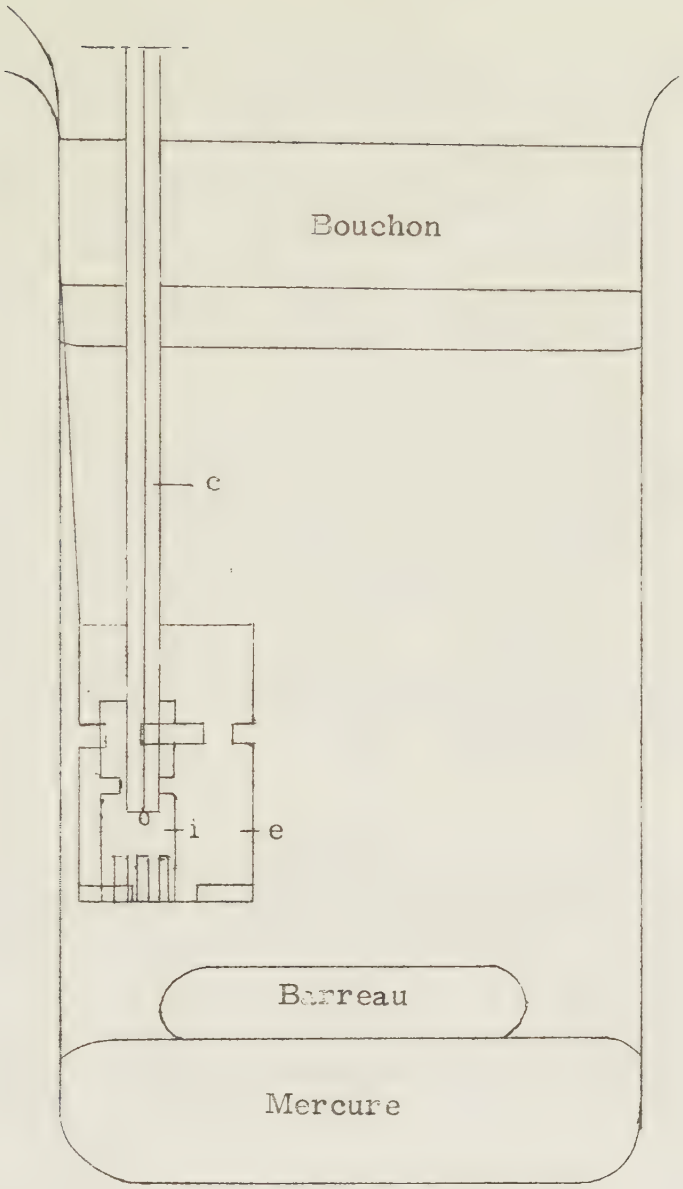


Figure 30. - Dispositif de protection de l'électrode à goutte de mercure contre les perturbations dues à l'agitation de la solution ;
c : capillaire polarographique
i, e : cylindres intérieur et extérieur en Téflon
(D'après LAITINEN et BURDETT (96)).

parfaitement rectiligne de pente 119 min/un.log, valeur égale, à 2 % près, à celle obtenue lors de la réduction à potentiel contrôlé.

Le polarogramme de la solution réduite nous a prouvé que la réduction de Eu^{3+} en Eu^{2+} par l'amalgame de cadmium était complète (Fig. 31) : nous obtenons une vague d'oxydation et une vague de réduction.

- La vague anodique est due à l'oxydation des ions Eu^{2+} formés ; sa hauteur est égale à celle de la vague initiale de réduction des ions Eu^{3+} (Fig. 27 i).

- La vague cathodique est due à la réduction des ions Cd^{2+} introduits en solution par l'oxydation de l'amalgame ; nous avons vérifié que l'intensité du courant de diffusion correspondait à une solution 4.10^{-3} N en ions Cd^{2+} (Fig. 32), donc que la réaction avait eu lieu avec échange de 1 électron. La réduction de Eu^{3+} en Eu^{2+} par l'amalgame de cadmium est donc possible en milieu $HClO_4$ 6.10^{-2} N + $CaCl_2$ 4, 3 M.

Contrairement à la méthode classique de réduction par l'amalgame de zinc en milieu acide, la méthode que nous avons ainsi mise au point ne provoque aucun dégagement gazeux.

III. - CONCLUSIONS.

La réaction entre les ions europiques et l'amalgame de cadmium ne peut être prévue par la comparaison des potentiels normaux d'équilibre des systèmes Eu^{2+}/Eu^{3+} et $Cd(Hg)/Cd^{2+}$ car cette méthode ne tient pas compte de l'irréversibilité des systèmes.

Nous avons pu, en revanche, vérifier l'exactitude des prévisions déduites de la comparaison des courbes intensité-potentiel relatives d'une part à la réduction des ions Eu^{3+}, d'autre part à l'oxydation de l'amalgame de cadmium.

Nous avons ainsi mis en évidence l'intérêt présenté par la connaissance des courbes $i = f(E)$ même dans les cas où les potentiels normaux d'équilibre des systèmes en présence sont connus.

Lorsque ces potentiels, ou seulement l'un d'eux, sont inconnus, la comparaison des courbes intensité-potentiel est le seul moyen rapide de prévoir les réactions ; c'est ce que nous allons montrer par l'exemple suivant : la réduction du dinitro-1,2 benzène.

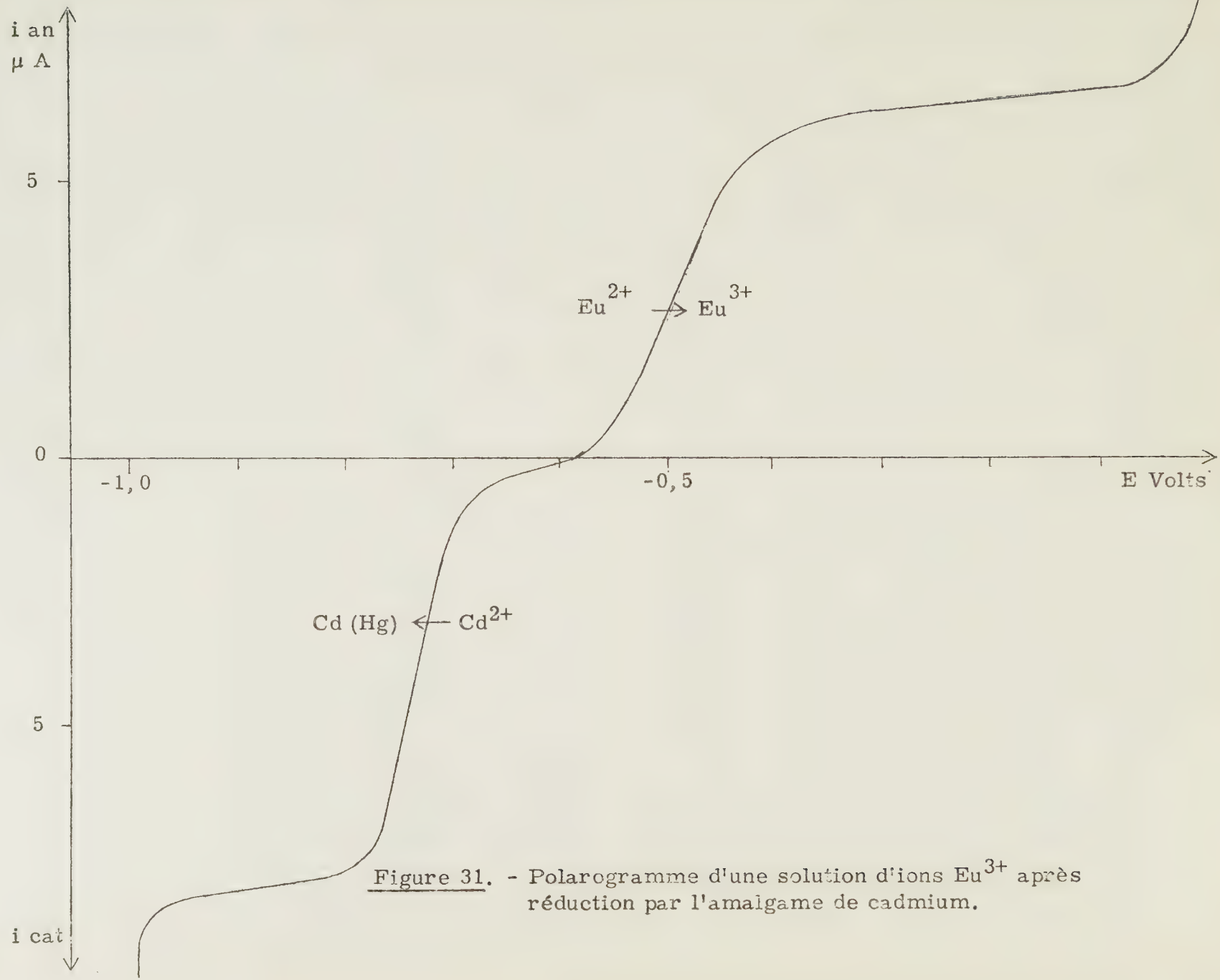


Figure 31. - Polarogramme d'une solution d'ions Eu^{3+} après réduction par l'amalgame de cadmium.

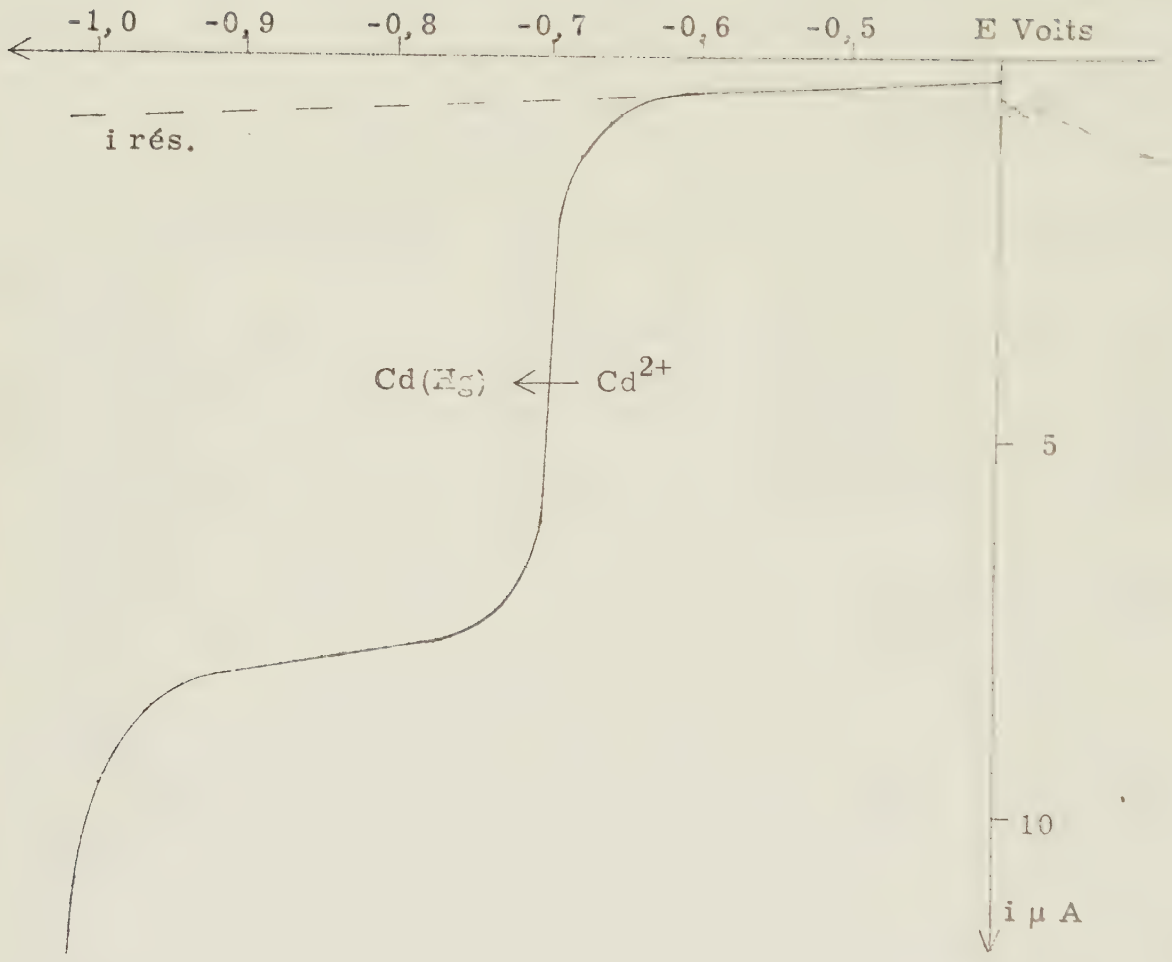


Figure 32. - Polarogramme d'une solution d'ions Cd^{2+} 4.10^{-3} N dans $HClO_4$ 6.10^{-2} N + $CaCl_2$ 4,3 M.

CHAPITRE V.

REDUCTION DU DINITRO-1,2 BENZENE.

Les potentiels normaux correspondant à l'équilibre entre le dinitro-1,2 benzène et ses produits de réduction ne sont pas connus ; l'étude des courbes i = f (E) est donc la seule méthode rapide de prévision des possibilités de réduction.

Le dinitro-1,2 benzène est réduit d'autant plus facilement que le pH est plus faible ; nous nous sommes donc limitée à l'étude en milieu acide où d'ailleurs, les produits de la réduction sont plus stables.

I - COURBES i = f (E) RELATIVES A LA REDUCTION DU DINITRO-1,2 BENZENE EN MILIEU ACIDE.

A. - TRAVAUX ANTERIEURS.

SHIKATA et HOZAKI (97) furent les premiers à s'intéresser à la réduction polarographique des dinitrobenzènes mais ils n'ont publié que des valeurs de "potentiels de réduction" déterminés par la méthode des tangentes, abandonnée maintenant. L'étude des composés nitrés ne fut pas reprise avant 1948, date à laquelle PEARSON (76) publia un travail sur les nitrobenzènes et les nitrotoluènes. Il observa deux vagues successives de réduction du dinitro-1,2 benzène et mit en évidence l'influence du pH sur leurs potentiels de demi-vague (Fig. 33). En assimilant le coefficient de diffusion du mononitrobenzène à celui de l'ion benzoate, PEARSON put calculer le nombre d'électrons correspondant aux deux vagues de réduction de ce composé, puis, par comparaison des hauteurs de vague, le nombre d'électrons correspondant aux deux vagues de réduction du dinitro-1,2 benzène : 4 et 8 en milieu acide, 4 et 6 en milieu alcalin. Il en conclut qu'en milieu acide, la réduction conduisait à la formation du composé diaminé par l'intermédiaire de l'hydroxylamino-1 nitro-2 benzène :

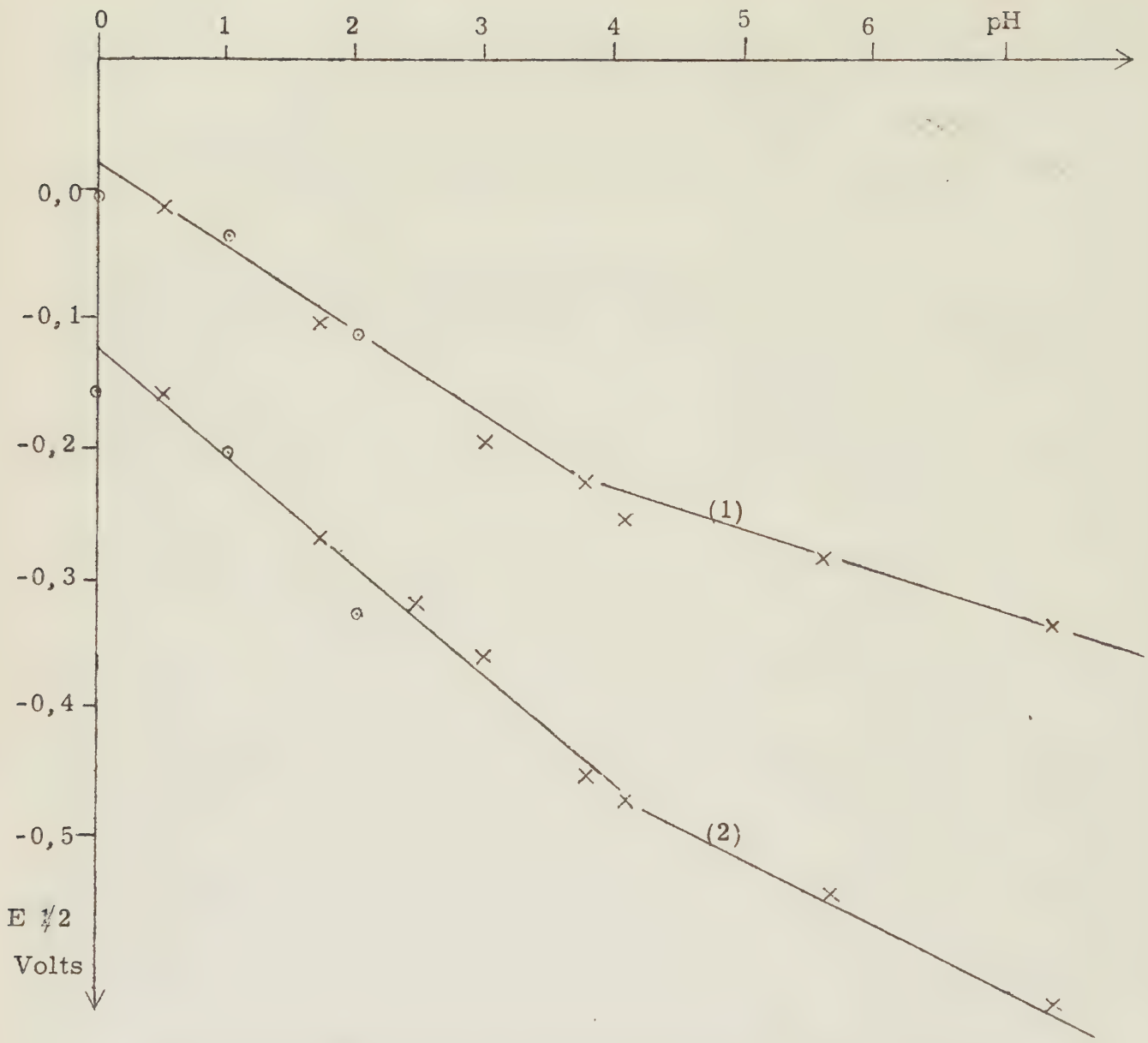
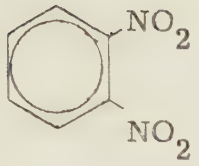
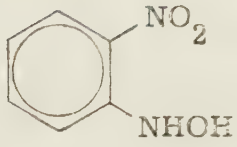


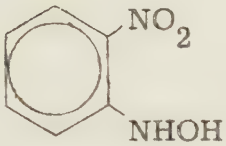
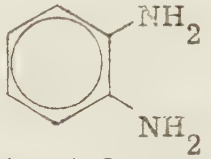
Figure 33. - Influence du pH sur le potentiel de demi-vague relatif à la réduction du dinitro-1,2 benzène.

1 : première vague - 2 : deuxième vague

× : valeurs de Pearson ; ⊙ : Nos valeurs.

1ère vague :  $\xrightarrow{+ 4\ H^+ + 4\ e}$ 

hydroxylamino-1 nitro-2 benzène

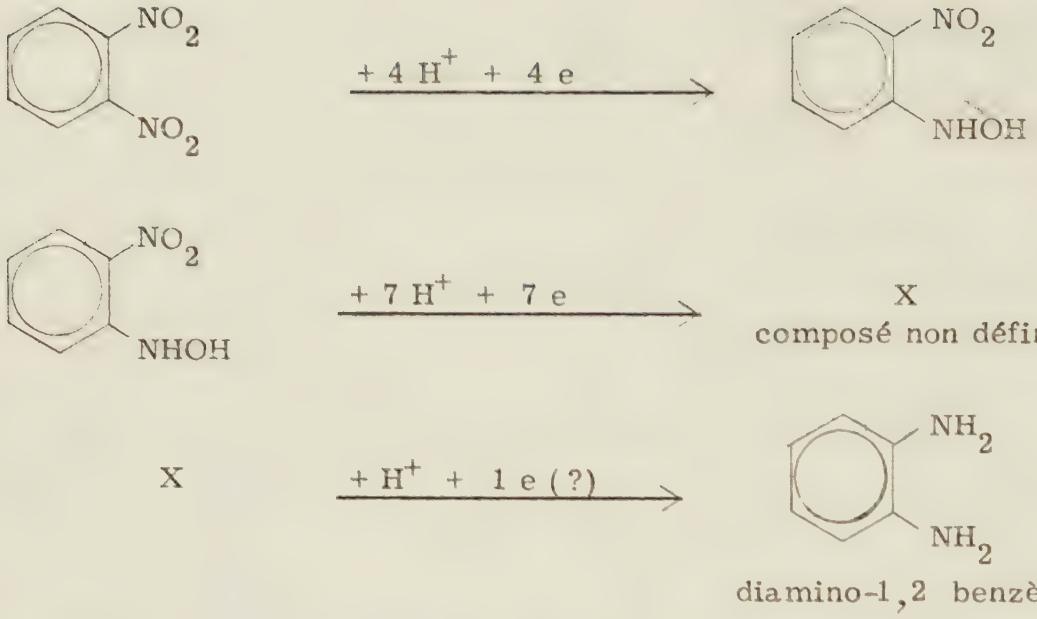
2ème vague :  $\xrightarrow{+ 8\ H^+ + 8\ e}$ 

diamino-1,2 benzène.

Ce schéma de réduction est basé sur l'hypothèse que $C_6H_5\text{-}CO_2^-$, $C_6H_5\text{-}NO_2$, $C_6H_4(NO_2)_2$ et $C_6H_4\begin{smallmatrix}\diagup\ NO_2\\ \diagdown\ NHOH\end{smallmatrix}$ possèdent le même coefficient de diffusion.

Indépendamment de PEARSON, DENNIS, POWELL et ASTLE (98) avaient entrepris la même étude, en milieu plus concentré en alcool (50 % au lieu de 8 %), et obtenu des résultats légèrement différents : les potentiels de demi-vague sont inférieurs, à pH égal, à ceux déterminés par PEARSON, ce qui traduit sans doute l'effet complexant du tampon utilisé (acide citrique + phosphate disodique) ; et, en milieu acide, les auteurs observent 3 vagues successives de réduction, la 3ème étant mal définie et très proche de la vague de réduction des ions H^+. Ayant calculé que la hauteur de la première vague correspondait à l'échange de 4 électrons, DENNIS, POWELL et ASTLE concluent, eux aussi, à la formation du nitro-1 hydroxylamino-2 benzène. Aucune explication n'est proposée pour les vagues suivantes, les auteurs estimant que la présence des deux groupements NO_2 rendait l'interprétation des phénomènes "somewhat obscure". Enfin, l'étude la plus approfondie est certainement celle due à HOLLECK et son équipe (99, 100, 101).

HOLLECK et EXNER observent trois vagues successives de réduction en milieu acide ; la première correspond à l'échange de 4 électrons donc à la formation de l'hydroxylamino-1 nitro-2 benzène ; la deuxième vague est due à la décharge de 7 électrons environ ("etwa 7 Elektronen"), elle est suivie d'une troisième vague de caractéristiques non précisées, si bien qu'on obtiendrait finalement le diamino-1,2 benzène. Le schéma de réduction serait alors le suivant :



Nous constatons que tous les auteurs sont d'accord sur l'interprétation de la première vague de réduction du dinitro-1,2 benzène, laquelle correspond à la formation de l'hydroxylamino-1 nitro-2 benzène avec échange de 4 électrons. Mais des divergences apparaissent à propos de la réduction totale : les auteurs ne sont pas d'accord sur le nombre total de vagues (2 ou 3) et l'obtention finale du diamino-1,2 benzène semble admise plutôt que prouvée. Il nous a donc paru indispensable de reprendre l'étude des courbes $i = f(E)$ avant d'en déduire les prévisions concernant la réduction par les amalgames.

B. - NOS RESULTATS.

Les solutions de dinitro-1,2 benzène à réduire (par polarographie, à potentiel contrôlé ou par les amalgames) sont préparées à partir d'une solution-mère 10^{-2} M dans l'alcool éthylique ; 5 ml de cette solution sont étendus à 100 ml par le tampon utilisé. La force ionique est ajustée à 1 par addition du sel de sodium correspondant à l'acide du tampon chaque fois que c'est nécessaire. Les caractéristiques de la solution sont donc les suivantes :

- dinitro-1,2 benzène : 5.10^{-4} M
- alcool éthylique : 5 % en volume
- pH : variable
- $\mu = 1$.

Nous avons tracé les polarogrammes du dinitro-1,2 benzène à pH 0, 1 et 2 en utilisant comme tampon les acides perchlorique, sulfurique, nitrique, chlorhydrique et bromhydrique ; les potentiels de demi-vague obtenus sont, aux erreurs d'expérience près, indépendants de la nature du tampon utilisé :

$-0,00_5 \pm 0,01$ et $-0,16 \pm 0,01$ V à pH 0

$-0,03_5 \pm 0,01$ et $-0,20_5 \pm 0,01$ V à pH 1

$-0,11_5 \pm 0,01$ et $-0,33 \pm 0,01$ V à pH 2

Ces points se situent à peu près sur la courbe E 1/2 = f (pH) tracée par PEARSON (Fig. 33).

En ce qui concerne la troisième vague, l'allure de tous les polarogrammes est la même, et nous reproduisons (Fig. 34) les points expérimentaux relevés en milieu H_2SO_4 10^{-2} N. Nous avons, sur cette même figure, reporté les courbes obtenues par PEARSON à pH 1,7 et par HOLLECK et EXNER à pH 2,1 en les ramenant à la même échelle que nos points expérimentaux. Nous faisons la constatation suivante : le tracé passant par tous les points expérimentaux donnerait un polarogramme à trois vagues, la dernière étant assez mal définie (résultat en accord avec HOLLECK et EXNER); mais on peut aussi, sans s'écarter beaucoup de ces points expérimentaux, obtenir un polarogramme à deux vagues (résultat en accord avec PEARSON).

Ceci explique les interprétations divergentes des différents auteurs mais ne nous permet pas de trancher la question du nombre de vagues et n'apporte aucun renseignement supplémentaire sur la nature du produit de la réduction. Nous avons donc pensé que la seule façon de résoudre le problème était d'étudier la réduction du dinitro-1,2 benzène à potentiel contrôlé afin de déterminer le nombre d'électrons correspondant à la réduction totale et, si possible, d'identifier le composé obtenu.

II - REDUCTION DU DINITRO 1-2 BENZENE A POTENTIEL CONTROLE.

A. - DESCRIPTION DE LA REACTION.

Nous avons utilisé le dispositif expérimental et suivi le mode opératoire décrits pages 103 et 105 (pour la réduction des ions Eu^{3+}). Le bécher cathodique contient la solution 5.10^{-4} M en dinitro-1,2 benzène à réduire, le bécher anodique, la solution-tampon utilisée pour préparer cette solution à réduire.

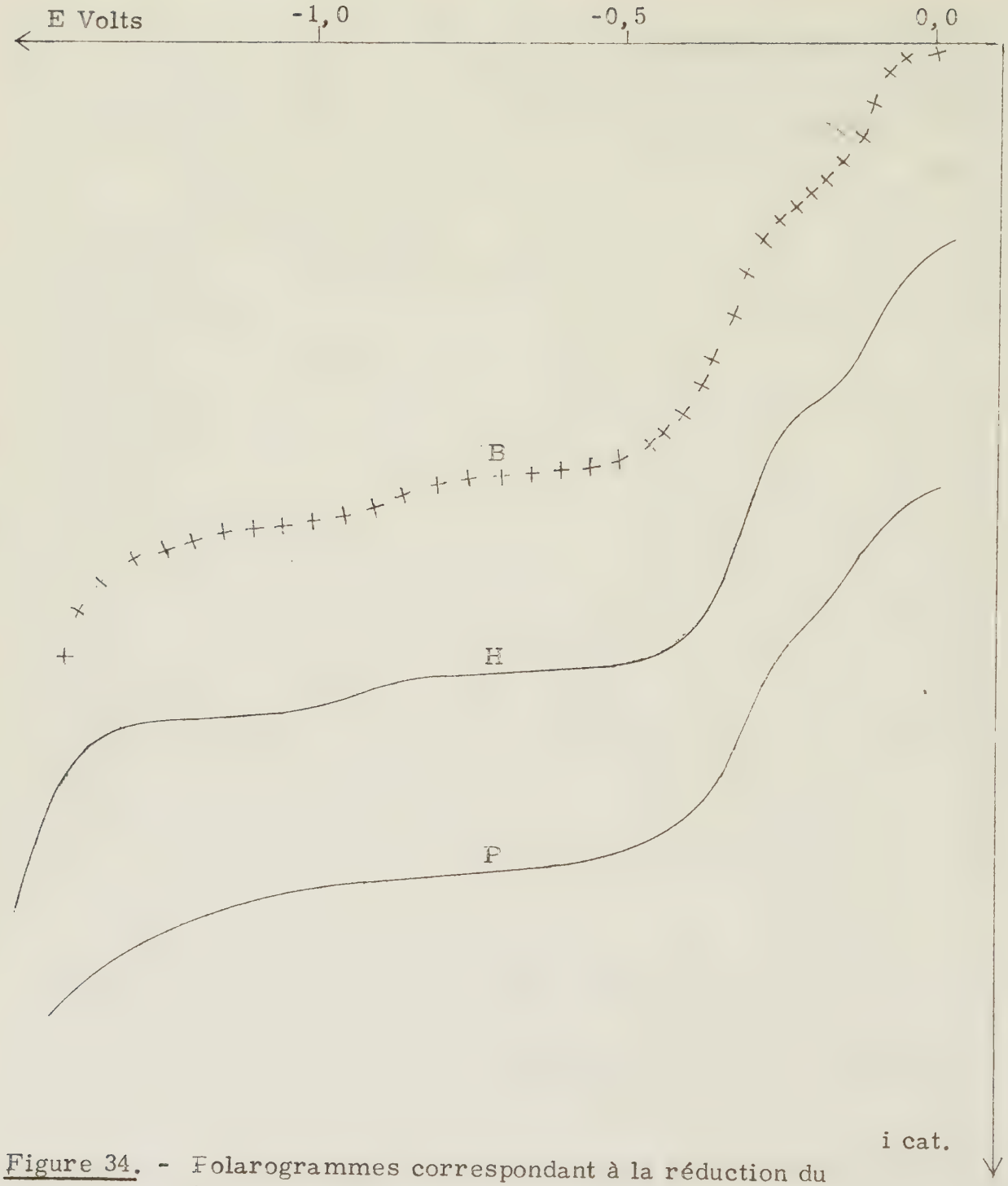


Figure 34. - Polarogrammes correspondant à la réduction du dinitro-1,2 benzène.

P - Courbe de PEARSON
H - Courbe d'HOLLECK et EXNER
B - Notre courbe.

Nous avons tout d'abord fixé le potentiel à -0,6 V/ECS, ce qui correspond au palier de la deuxième vague de réduction du dinitro-1,2 benzène et étudié la réduction à pH 0 en milieu perchlorique, sulfurique, nitrique, chlorhydrique et bromhydrique. Dans ces cinq milieux, les phénomènes observés sont les mêmes : la solution de dinitro-1,2 benzène vire à l'orangé, la densité optique atteignant un maximum au bout d'une heure environ (Fig. 35) ; les polarogrammes enregistrés en cours de réduction (Fig. 36) montrent un abaissement simultané des deux vagues, ce qui prouve que la réduction est irréversible (sinon le produit orange réagirait avec le dinitro-1,2 benzène pour former du nitro 1 hydroxylamino 2 benzène et la hauteur de la première vague de réduction diminuerait moins vite que celle de la deuxième).

Enfin, la transformée de la courbe $i = f(t)$ (Fig. 37) est une droite de pente 1 un. log en 32 min. dans $HClO_4$ N, en 31 minutes dans H_2SO_4 N, en 29 min. dans HBr N et en 36 min. dans HCl N. La solution orange ainsi obtenue est stable plusieurs mois. Mais ce n'est pas le produit final de la réaction car le polarogramme de la solution (Fig. 36) montre que l'on n'a pas encore atteint le courant résiduel. En effet, si nous poursuivons la réduction au-delà d'une heure, nous constatons que la solution orange vire progressivement au marron foncé, au marron clair, puis au vert de plus en plus clair . En même temps, la pente de la transformée $\log (i - i_{res}) = f(t)$ diminue progressivement jusqu'à atteindre une valeur voisine de 1 un. log. en 3 heures, valeur constante pendant plus de trois heures.

Nous avons ensuite repris l'étude de la réduction en milieu H_2SO_4 N à -0,9 V, potentiel correspondant au palier de la (supposée) troisième vague de réduction du dinitro-1,2 benzène. Les phénomènes observés sont les <u>mêmes</u> qu'à -0,6 V. Nous en concluons donc :

1°/ que la réduction totale du dinitro-1,2 benzène est représentée par deux vagues polarographiques (et non trois). Nous suggérons que la supposée troisième vague est due à une variation de la taille ou du temps de chute des gouttes de mercure provoquée par le début de la réduction des ions H^+. En tout cas, elle ne correspond pas à une troisième étape de réduction du dinitro-1,2 benzène ;

2°/ que le produit de la réduction totale du dinitro-1,2 benzène à pH 0 n'est pas le diamino-1,2 benzène, incolore, dont nous reproduisons le spectre d'absorption dans l'ultra-violet (Fig. 38), mais la solution vert clair, de spectre très différent (Fig. 39) extrêmement instable (elle redevient orange sitôt exposée à l'air). Nous allons donc essayer d'identifier la solution orange - stable - puis la solution vert clair qui doit être le produit de réduction - instable - de la précédente.

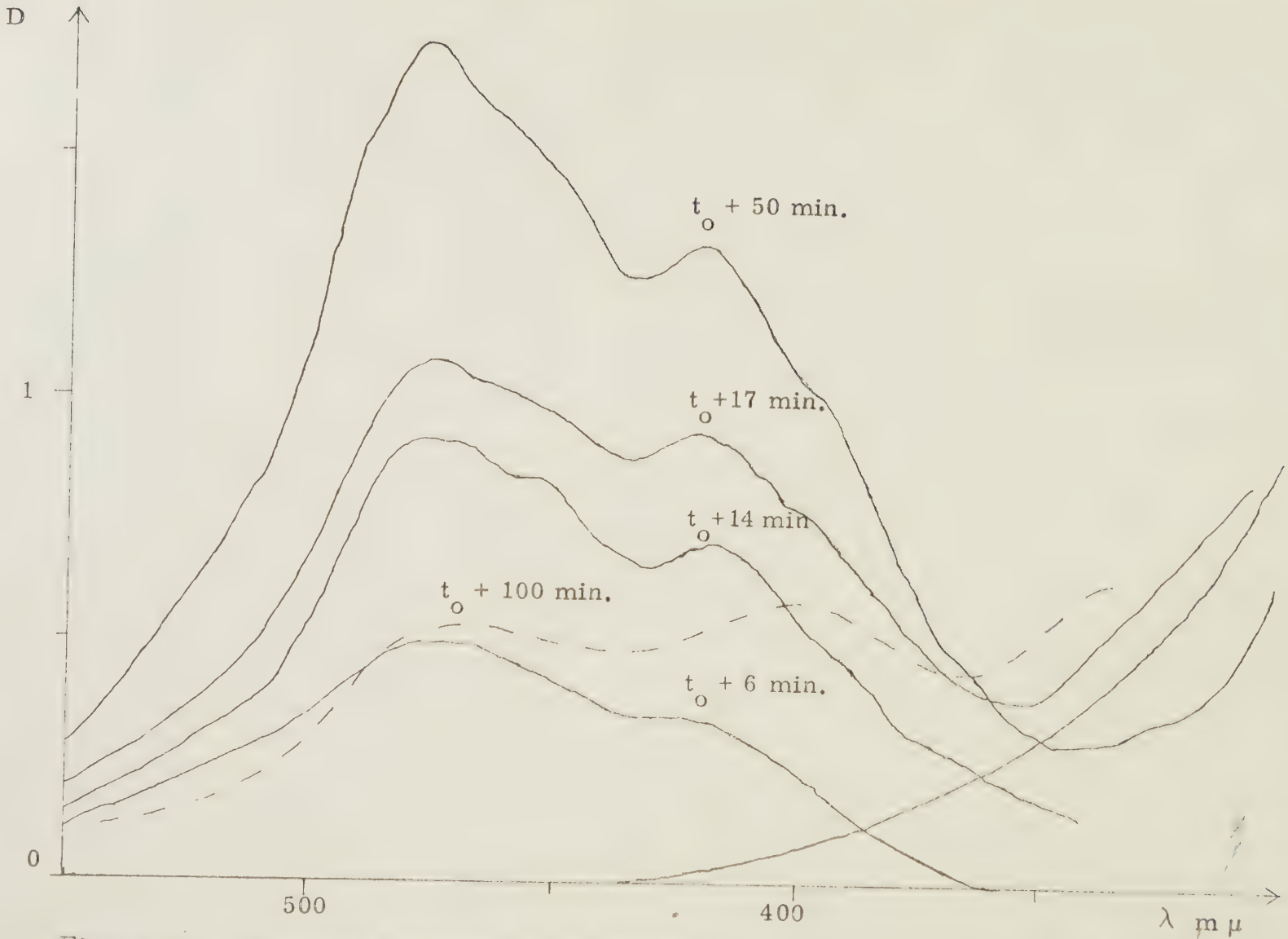


Figure 35 - Spectres d'absorption enregistrés au cours de la réduction à -0,6 V/ECS d'une solution de dinitro-1,2 benzène 5.10^{-4} M.

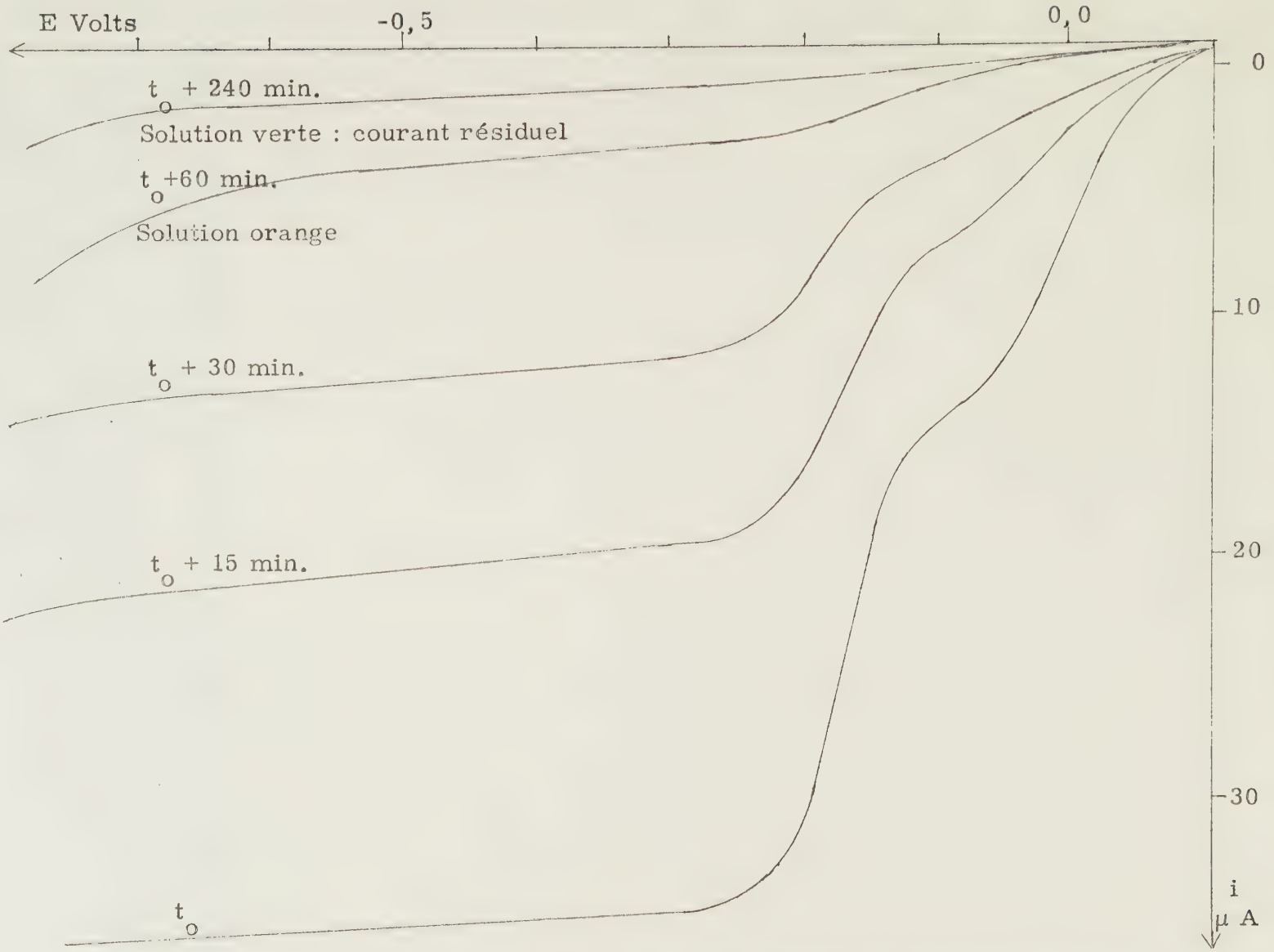


Figure 36. - Polarogrammes enregistrés au cours de la réduction à -0,6 V/ECS d'une solution de dinitro-1,2 benzène 5.10^{-4} M.

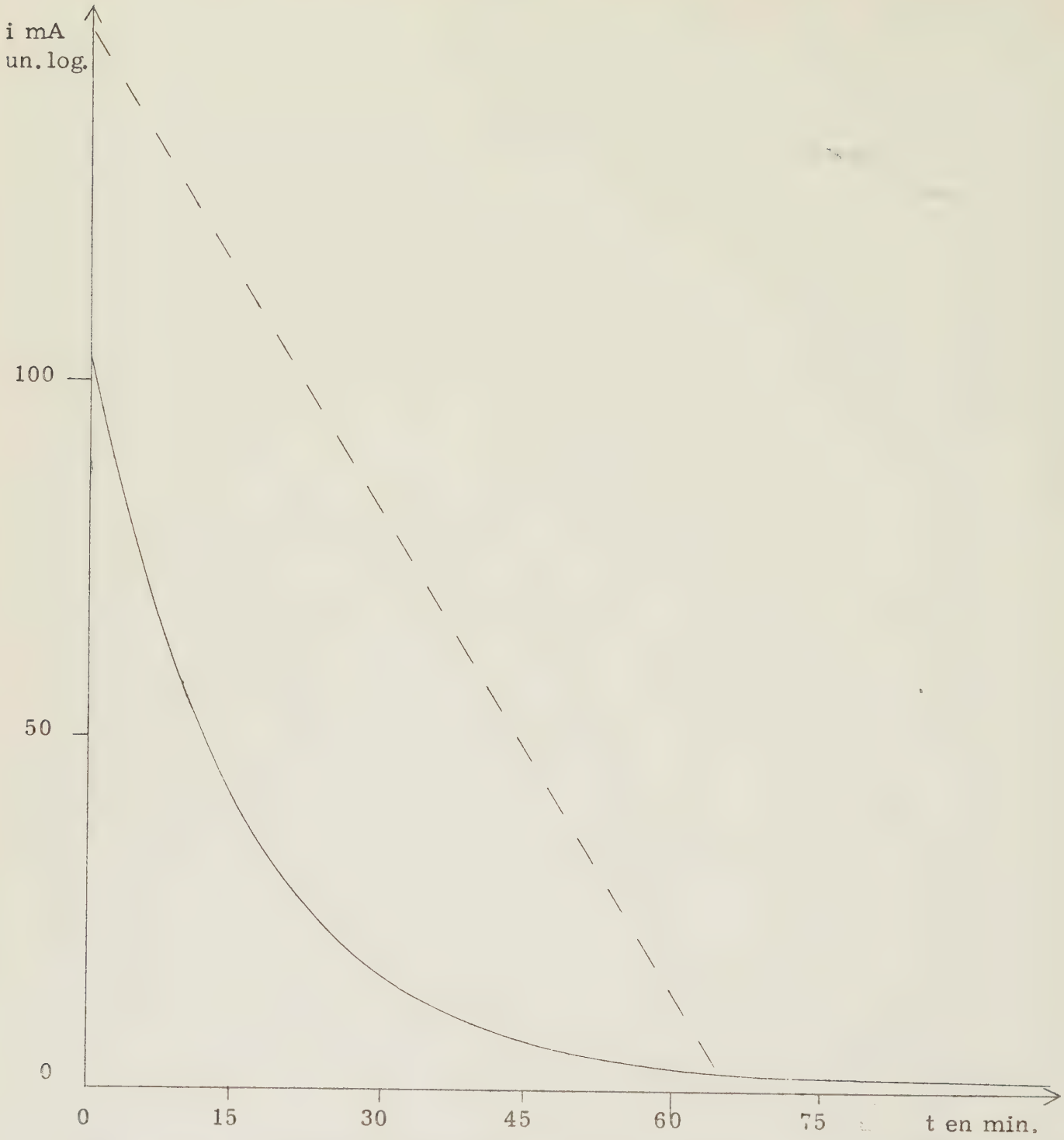


Figure 37. - Réduction d'une solution de dinitro-1,2 benzène 5.10^{-4} à potentiel contrôlé (-0,6 V/ECS).
Trait continu : courbe $i = f(t)$
Trait discontinu : transformée
$\log (i - i_{résiduel}) = f(t)$

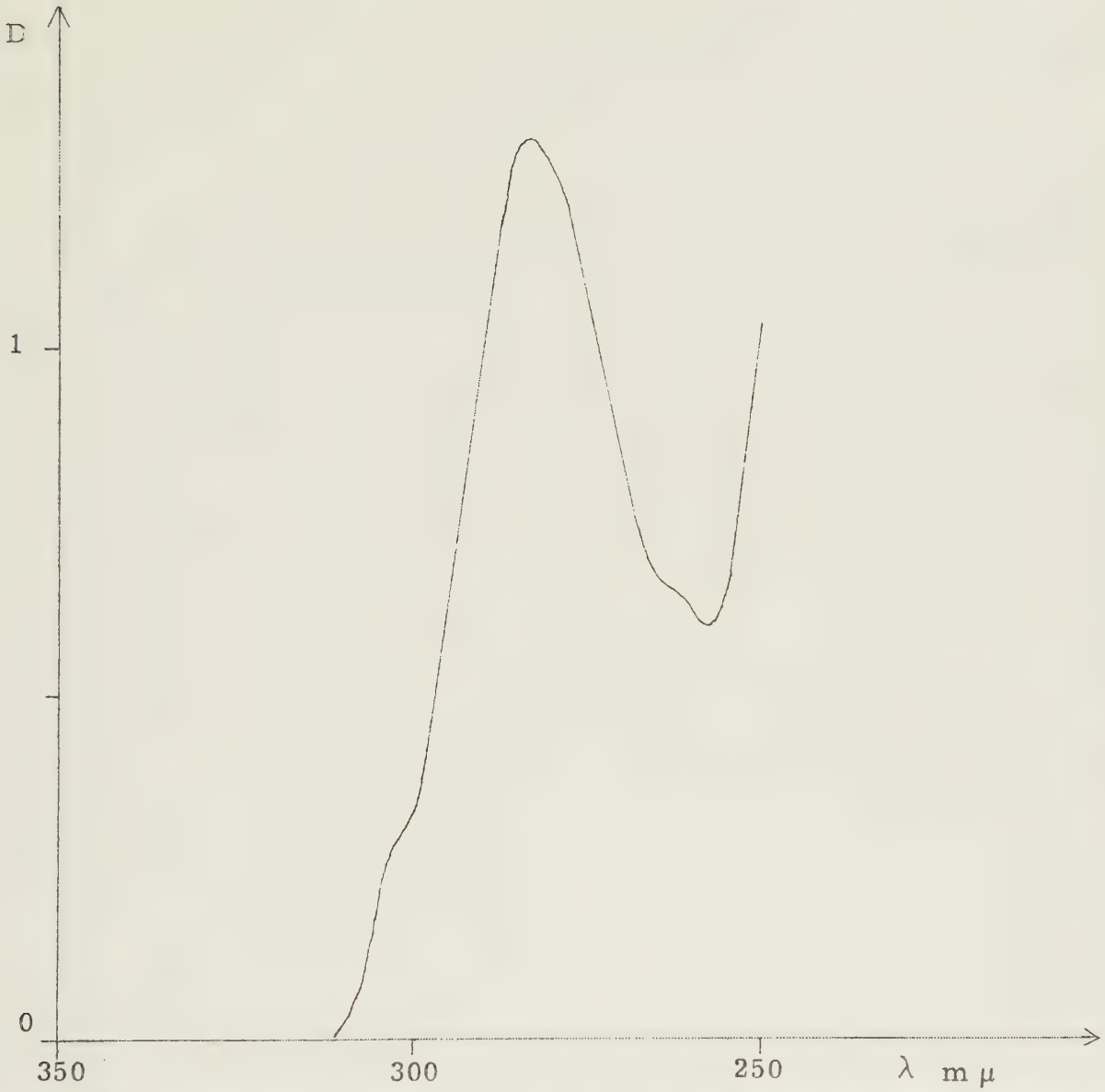


Figure 38. - Spectre d'absorption dans l'ultra-violet du diamino-1,2 benzène 4.10^{-3} M dans H_2SO_4 N à 5 % d'éthanol.

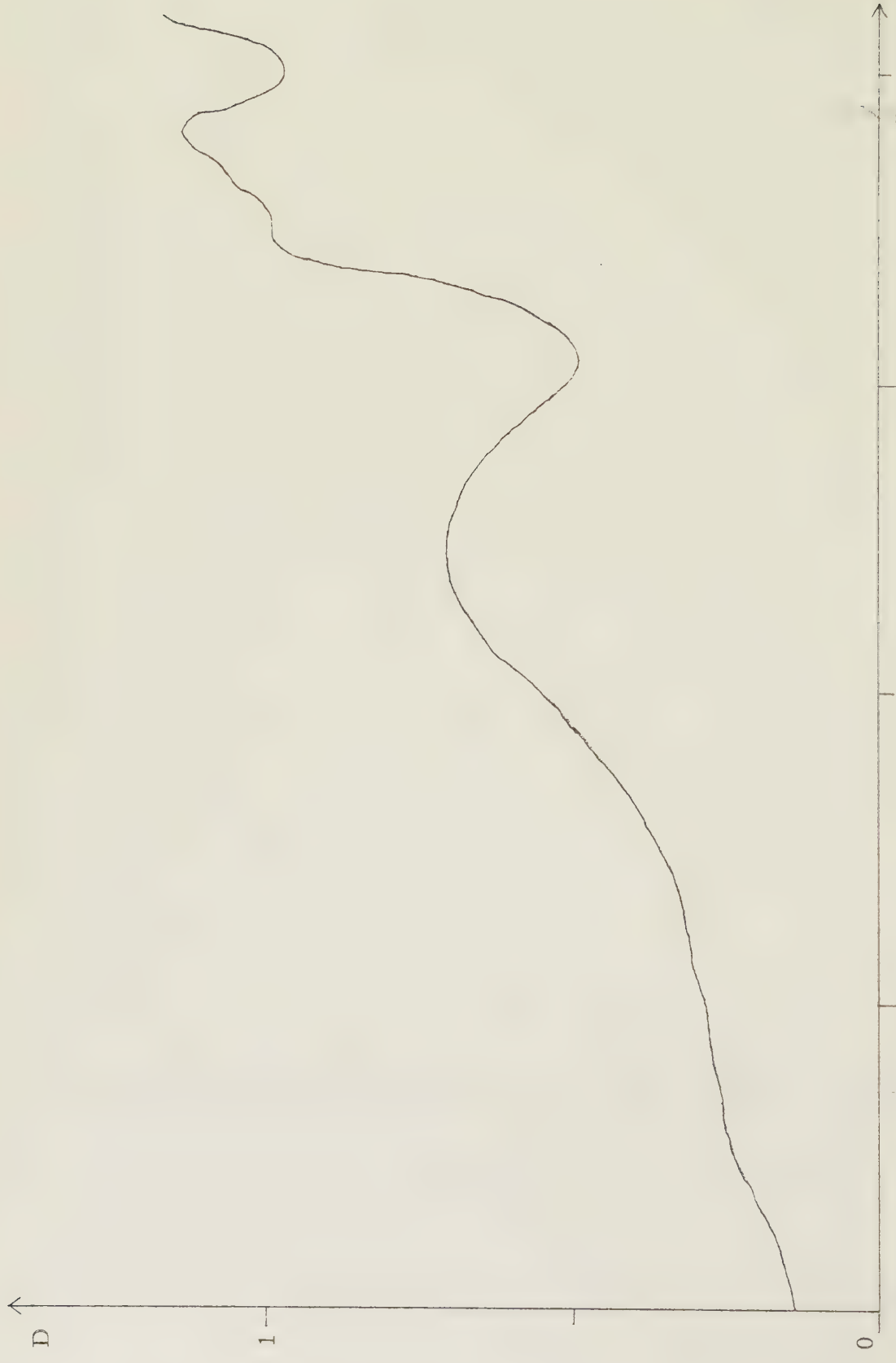


Figure 39. - Spectre d'absorption de la solution obtenue par réduction totale à -0,6 V/ECS d'une solution de dinitro-1,2 benzène 5.10^{-4} M dans H_2SO_4 N à 5 % d'éthanol.

B. - IDENTIFICATION DU COMPOSE ORANGE.

La vitesse de réduction du dinitro-1,2 benzène en composé orangé est très supérieure à la vitesse de réduction de ce produit en composé vert. En première approximation, on peut donc admettre que, pendant la première heure de la réaction, on n'observe qu'une seule réduction :

$$C_6H_4(NO_2)_2 + x\ e \longrightarrow X \text{ (orange)}$$

Le calcul du nombre de coulombs (Q) échangés en 1 heure, nous permet ainsi de déterminer approximativement le stade de réduction auquel correspond cette solution orange.

On sait que :

$$Q = \frac{i_o}{A}$$

i_o = intensité initiale du courant de réduction.

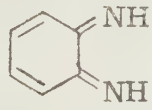
A = pente de la transformée $\log (i_o - i_{res}) = f(t)$ pendant la première heure de réduction.

Nous obtenons les résultats rassemblés dans le tableau XXIII.

TABLEAU XXIII.

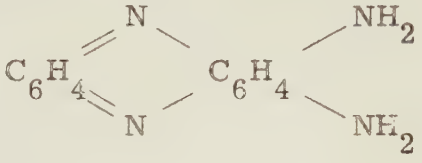
Milieu	i_o en A	A en sec. par un. Log. nép.	Q en coulombs	Nombre de molécules g réduites	Nombre d'électrons échangés
$HClO_4$ N	0,120	0,00120	100	10^{-4}	10,3
H_2SO_4 N	0,121	0,00123	98	10^{-4}	10,2
HCl N	0,100	0,00106	94	10^{-4}	$9,7_5$
HBr N	0,127	0,00132	96	10^{-4}	$9,9_5$

Nous pouvons admettre le chiffre 10, ce qui correspond à la formation de l'o-quinone diimine



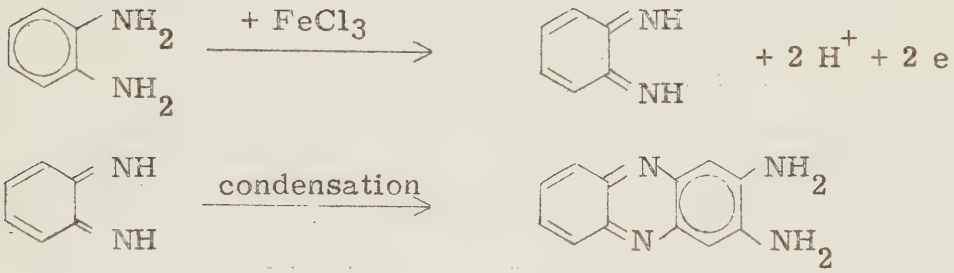
ou $C_6H_4(NH)_2$

Ce corps n'est pas stable en solution et se condense rapidement en diamino azo benzène $NH_2 - C_6H_4 - N = N - C_6H_4 - NH_2$ ou

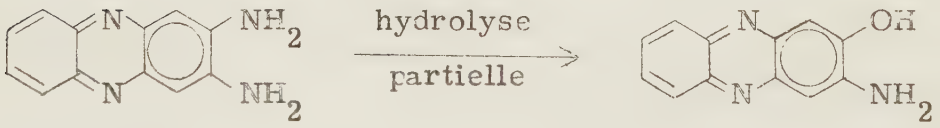
en diamino phénazine  (102)

Nous n'avons trouvé dans la littérature aucun renseignement relatif à l'obtention de tels dérivés par réduction du dinitro-1,2 benzène. Par contre, ULLMANN et MAUTHNER (103) avaient signalé, dès 1902, que l'oxydation du diamino-1,2 benzène par le chlorure ferrique conduisait à un mélange de diamino-2,3 et d'hydroxy-2 amino-3 phénazines, en proportions variables selon l'acidité du milieu (d'autant moins de dérivé diaminé que le pH était plus bas).

On peut schématiser cette réaction par les formules suivantes :



diamino-2,3 phénazine



hydroxy-2 amino-3 phénazine.

Cette dernière réaction est d'autant plus importante que le pH est plus bas, d'où les proportions variables des deux dérivés de la phénazine.

Nous avons donc oxydé une solution de diamino-1,2 benzène en milieu H_2SO_4 N par le chlorure ferrique et nous avons constaté que le spectre de la solution obtenue (Fig. 40 - 2) était en tous points identique à celui de la solution que nous cherchons à identifier (Fig. 40 - 1).

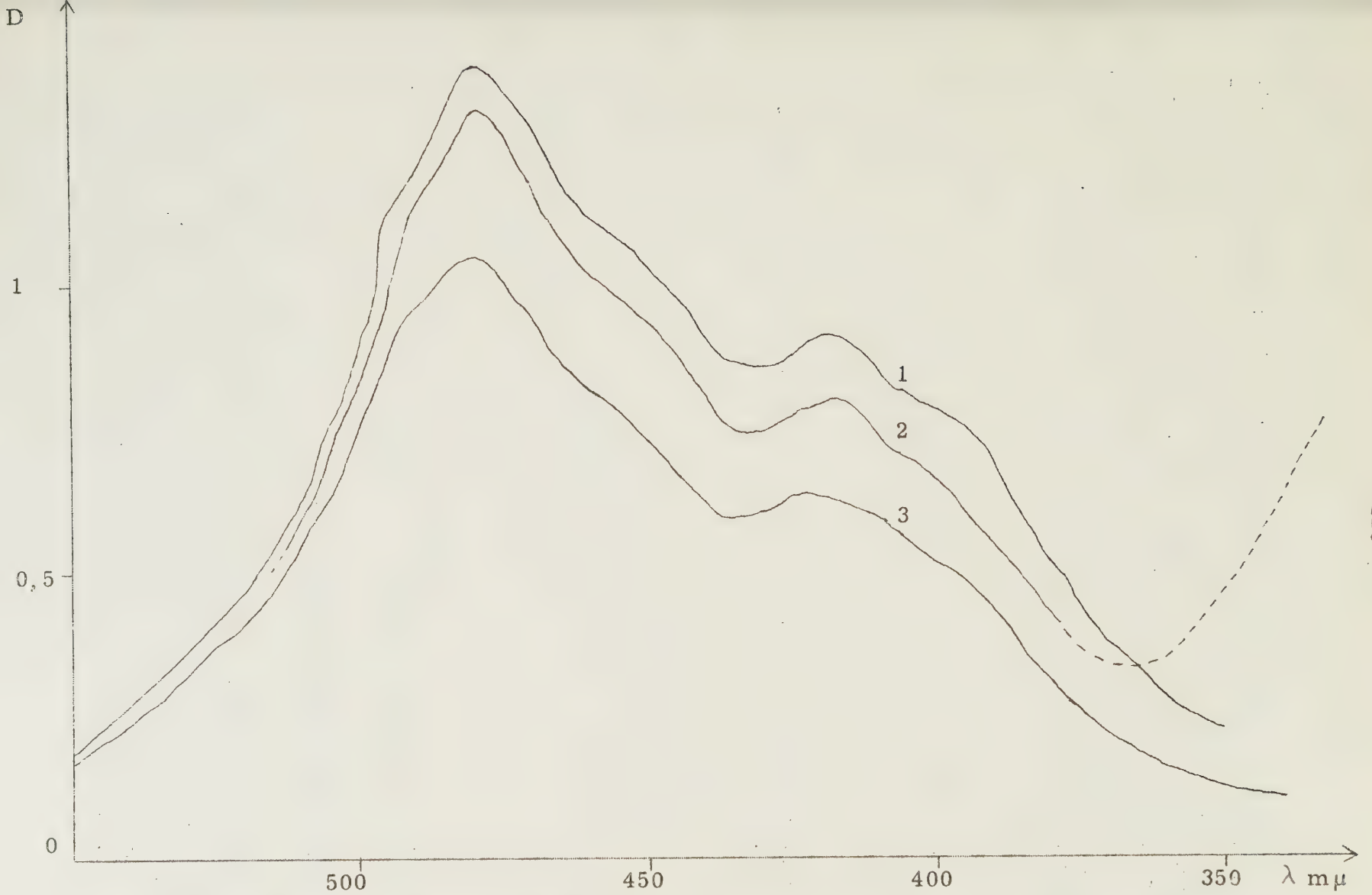


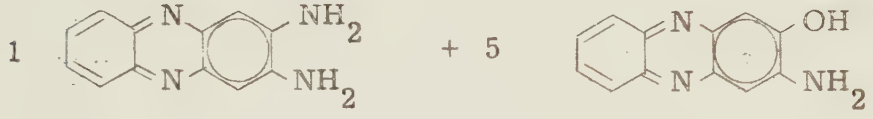
Figure 40. - Spectre d'absorption des solutions oranges obtenues :

1 - par réduction partielle au potentiostat (-0,6 V/ECS) d'une solution de dinitro-1,2 benzène,

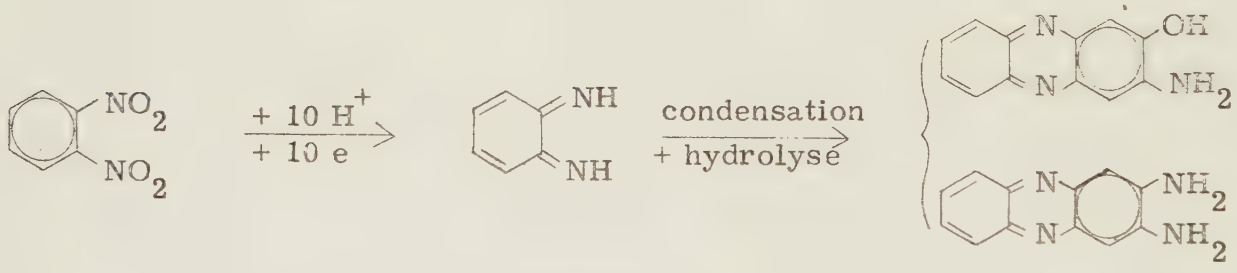
2 - par oxydation par $FeCl_3$ d'une solution de diamino-1,2 benzène (en pointillé, la courbe d'absorption de $FeCl_3$ en excès),

3 - par mélange d'une partie de diamino-2,3 phénazine avec 5 parties d'hydroxy-2 amino-3 phénazine.

Nous avons ensuite préparé les deux produits : diamino-2,3 phénazine et hydroxy-2 amino-3 phénazine par oxydation du diamino-1,2 benzène selon la méthode décrite dans l'appendice 2 de cette étude. Nous avons enregistré les spectres des deux produits (Fig. 41) et constaté que le mélange d'une partie de dérivé diaminé avec 5 parties de dérivé hydroxyaminé redonnait un spectre identique à celui de la solution orange à identifier (Fig. 40 - 3). La solution orange obtenue par réduction pendant 1 heure, du dinitro-1,2 benzène, à un potentiel correspondant au palier de la deuxième vague est donc constituée par le mélange



et la première étape de la réduction totale du dinitro-1,2 benzène correspond à la réaction :



Nous allons maintenant tenter d'identifier le ou plutôt les composés présents dans la solution verte.

C. - IDENTIFICATION DU COMPOSE VERT.

Nous avons pensé que la solution verte contenait le produit de réduction du composé orange. Nous avons donc commencé par tracer les polarogrammes des deux dérivés de la phénazine pour vérifier s'ils étaient réductibles à l'électrode à gouttes de mercure et à quel potentiel. Nous avons préparé des solutions $2,5.10^{-4}$ M de diamino et d'hydroxyamino phénazine dans l'acide sulfurique normal à 5 % d'alcool et enregistré les polarogrammes reproduits figures 42 et 43.

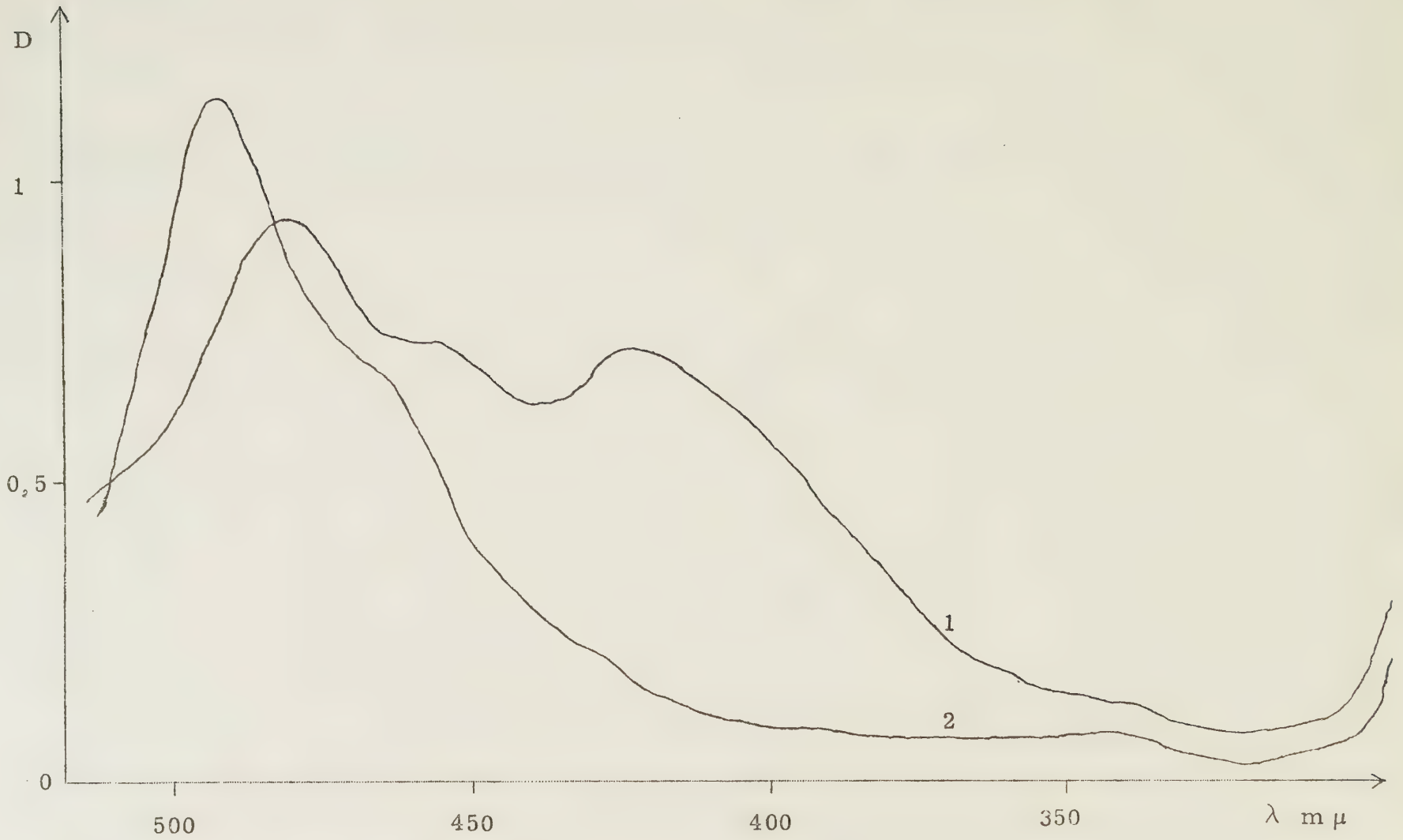


Figure 41. - Spectres d'absorption.
- 1-de l'hydroxy-2 amino-3 phénazine 5.10^{-5} M
- 2- de la diamino-2,3 phénazine $2,5 . 10^{-5}$ M
dans H_2SO_4 N à 5 % d'éthanol.

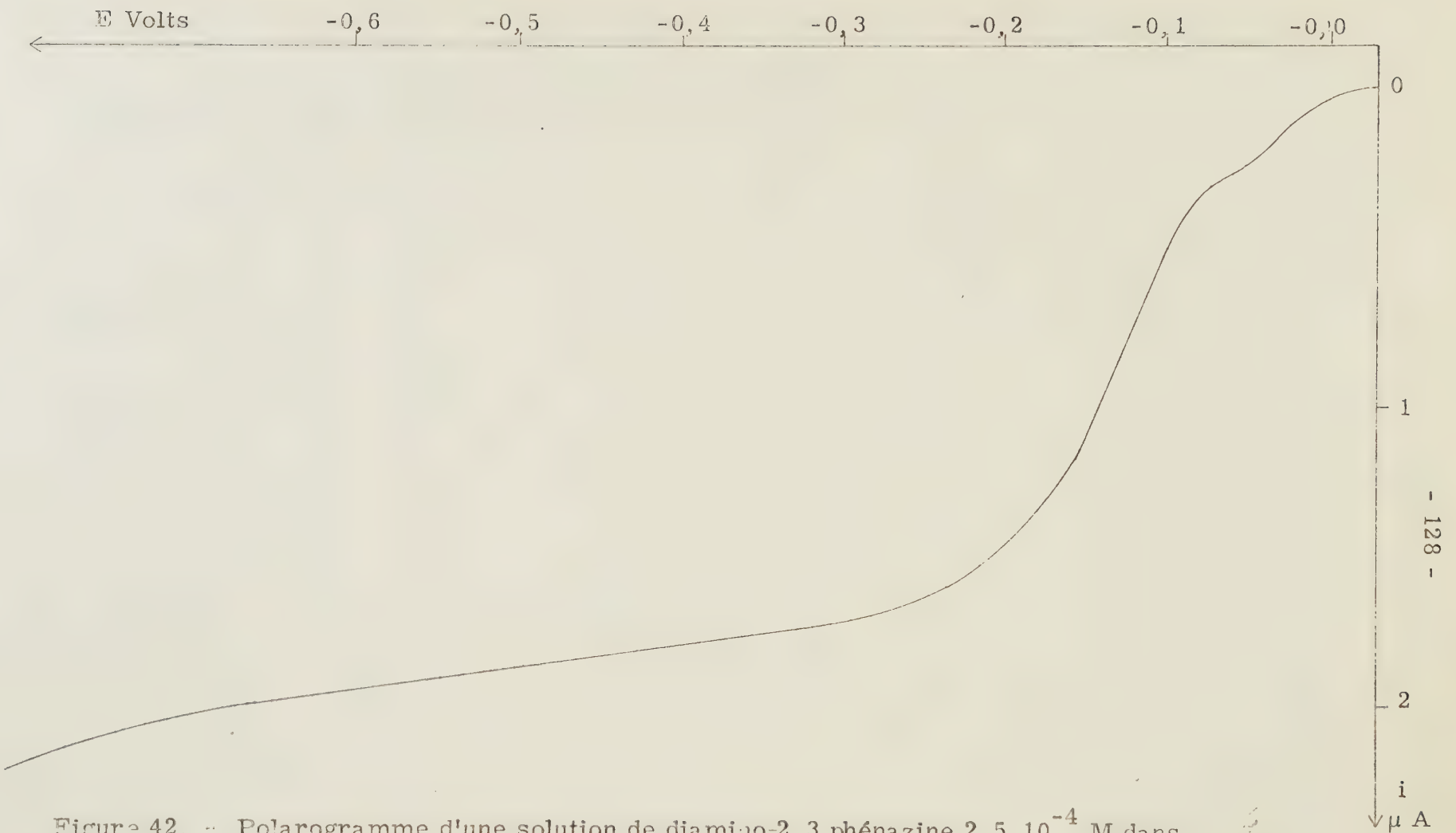


Figure 42. - Polarogramme d'une solution de diamino-2 ,3 phénazine $2,5.10^{-4}$ M dans H_2SO_4 N à 5 % d'éthanol.

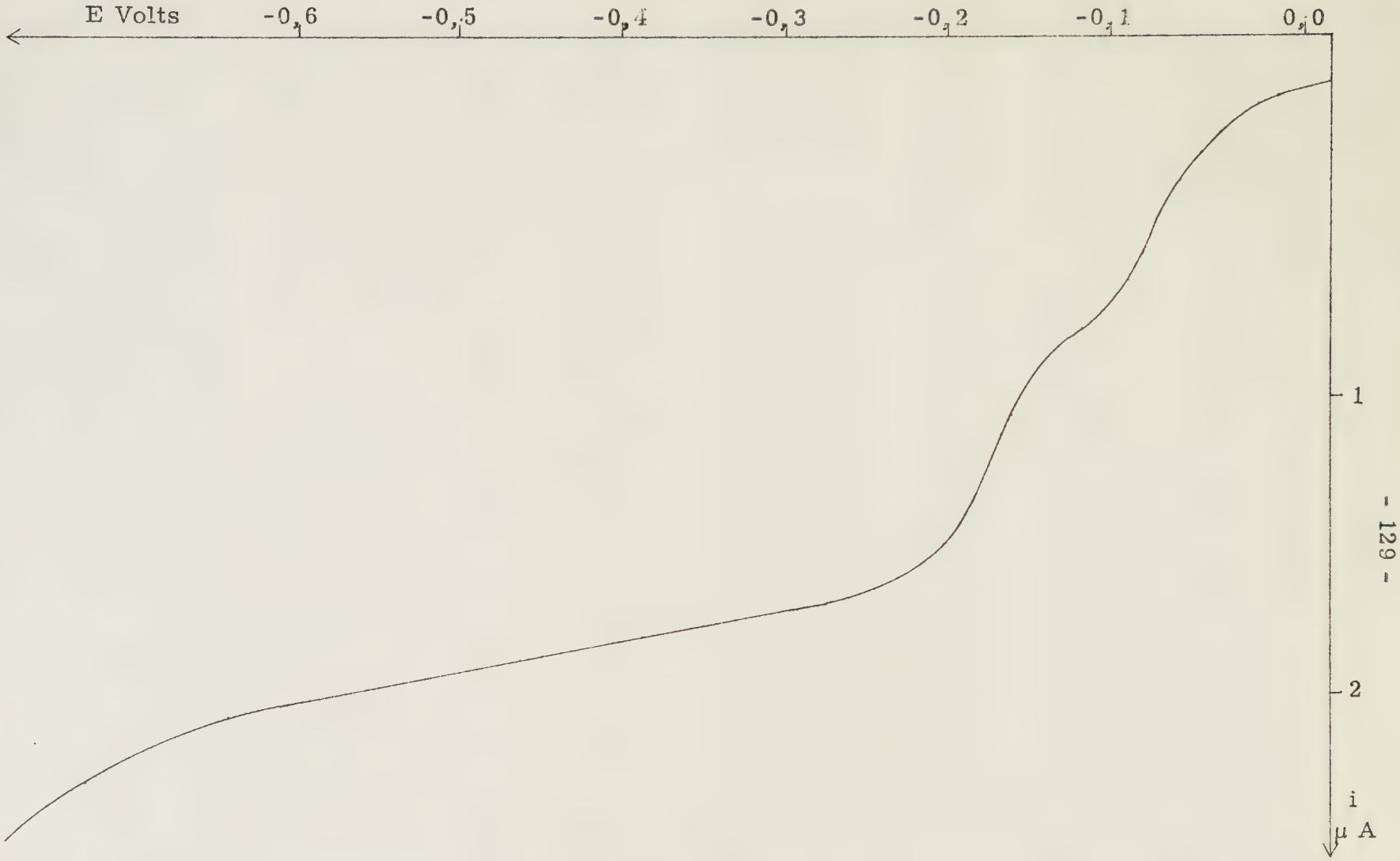


Figure 43. - Polarogramme d'une solution d'hydroxy-2 amino-3 phénazine $2,5.10^{-4}$ M dans H_2SO_4 N à 5 % d'éthanol.

L'examen de ces courbes appelle de nombreuses remarques :

1) - Les polarogrammes comportent chacun deux vagues, de hauteurs égales (2 : 2) pour le dérivé hydroxyaminé et de hauteurs différentes (1 : 3) pour le dérivé diaminé.

2) - La hauteur totale des deux vagues de réduction est la même - 2 μ A à 0,6 V - pour les deux composés (elle est très inférieure à la hauteur totale de la vague de réduction du dinitro-1,2 benzène : 23 μ A dans les mêmes conditions) ;

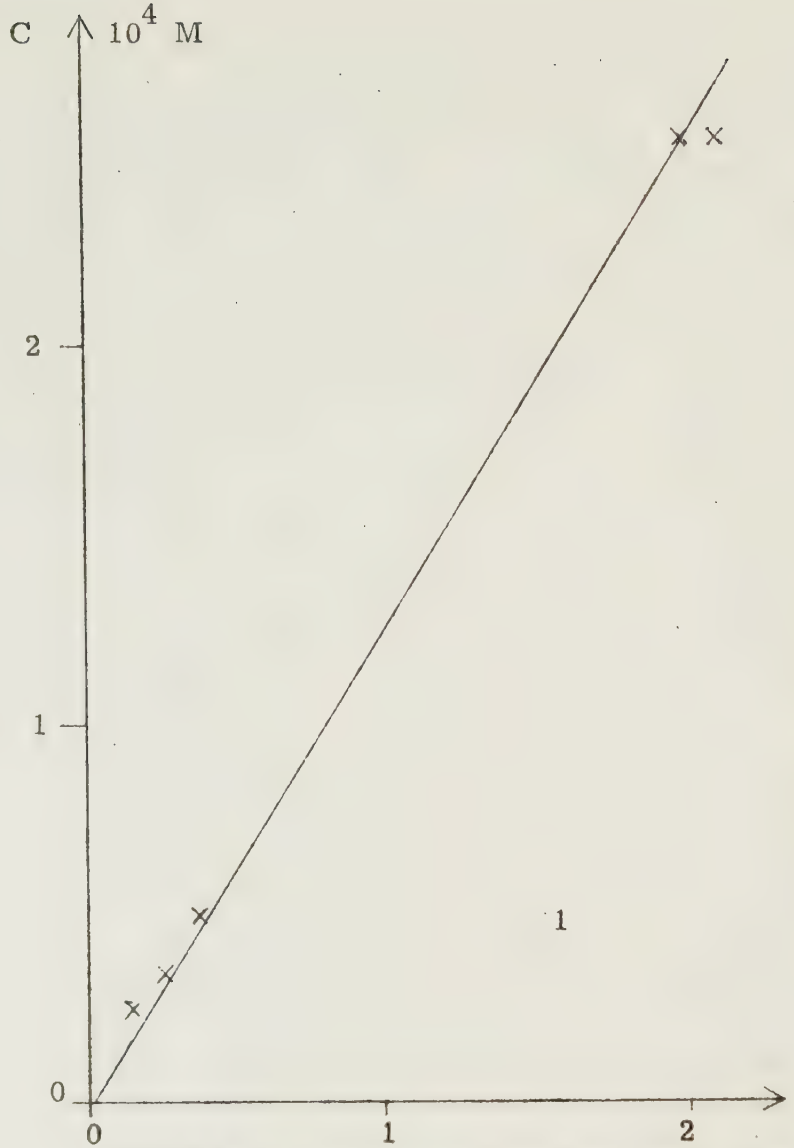
3)-Cette hauteur totale est proportionnelle à la concentration du corps étudié de $2,5.10^{-5}$ M à $2,5.10^{-4}$ M, domaine de concentration où nous avons obtenu les phénazines (Fig. 44).

4) - La deuxième vague de réduction des dérivés de la phénazine se situe à peu près au même potentiel que la deuxième vague de réduction du dinitro-1,2 benzène. Cette dernière est donc une vague extrêmement complexe. Ainsi s'explique que les différents auteurs qui ont tenté d'interpréter cette vague en calculant le nombre d'électrons échangés soient arrivés à des résultats discordants.

5) - On ne peut pas calculer ce nombre d'électrons à partir des courbes de réduction polarographique des phénazines car on ne connaît pas leur coefficient de diffusion. Nous avons donc tenté cette détermination par planimétrie des courbes de réduction à potentiel contrôlé des deux composés.

Nous avons tout d'abord essayé de travailler dans des conditions identiques à celles utilisées pour la réduction du dinitro-1,2 benzène : réduction à -0,6 V de solutions $2,5.10^{-4}$ M de diamino-2,3 ou d'hydroxy-2 amino-3 phénazine dans l'acide sulfurique à 5 % d'alcool. Mais nous nous sommes aussitôt aperçu que le courant initial de réduction (10 mA environ) était du même ordre de grandeur que le courant résiduel mesuré après dégazage de la solution (4 mA environ). Dans ces conditions, la précision obtenue dans la détermination du nombre d'électrons échangés est très faible. Il n'existe que deux méthodes pour améliorer cette précision : augmenter le courant de réduction ou diminuer le courant résiduel.

Nous avons tout d'abord essayé la première en augmentant la concentration des corps à réduire, mais à 4.10^{-4} M pour la diaminophénazine et à 5.10^{-4} M pour l'hydroxyaminophénazine, on atteint la limite de solubilité dans le mélange eau-alcool utilisé. Nous avons pensé employer d'autres solvants non aqueux, les dérivés de la phénazine étant plus solubles dans l'alcool benzylique ou dans la pyridine que dans l'alcool éthylique. Mais l'alcool benzylique n'est pas soluble dans l'eau et la pyridine tamponne le milieu vers pH 5, domaine où le mode de réduction du dinitro-1,2 benzène est différent de celui que nous étudions à pH 0.



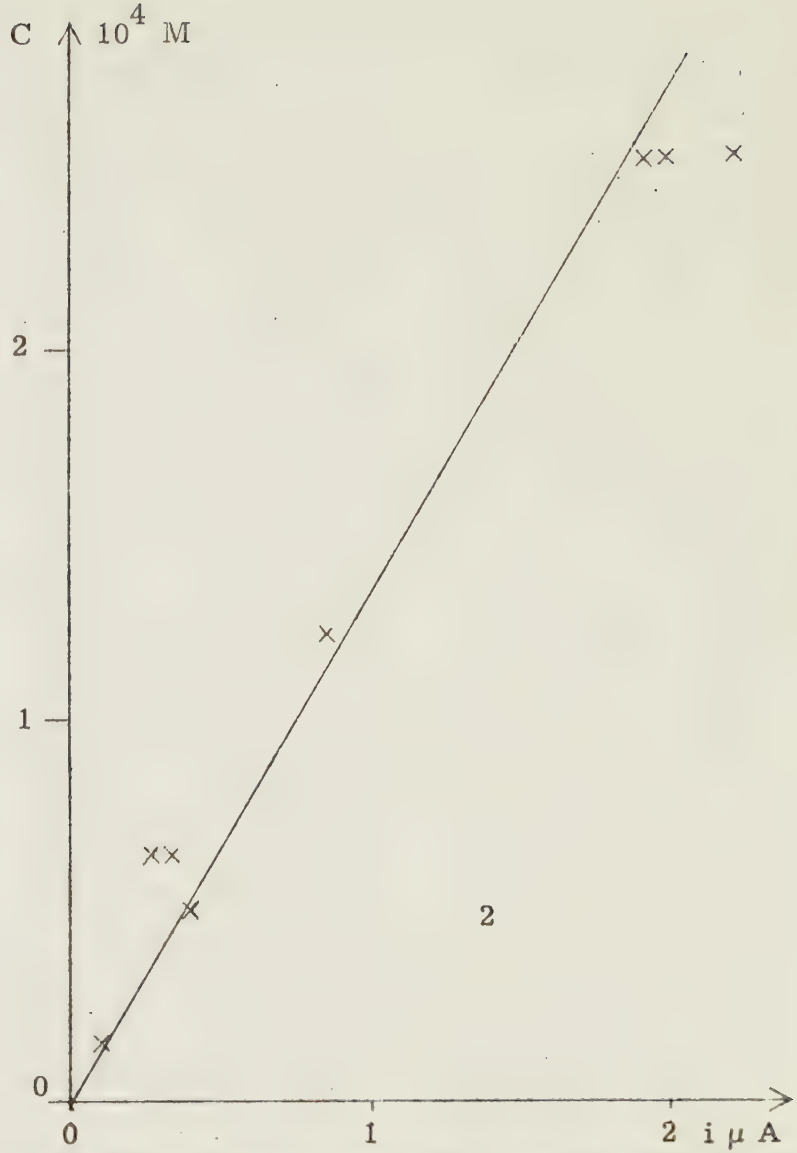


Figure 44. - Variation de la hauteur de la vague de réduction polarographique en fonction de la concentration

1 - de la diamino-2,3 phénazine

2 - de l'hydroxy-2 amino-3 phénazine.

Nous avons alors essayé la deuxième méthode en effectuant à -0,6 V, une pré-électrolyse de l'électrolyte-support jusqu'à ce que le courant résiduel soit inférieur à 100 μ A. On peut soit pré-électrolyser la solution d'acide normal et ajouter la solution alcoolique de phénazine, ce qui ne tient pas compte des impuretés contenues dans l'alcool éthylique, soit pré-électrolyser le mélange eau-alcool et ajouter le corps à réduire à l'état solide (21 mg) ce qui introduit une erreur importante sur le poids de produit ajouté et cause des difficultés de dissolution (une partie du produit se trouve enrobé par la nappe de mercure qui sert de cathode au fond du bécher.

La planimétrie des courbes i = f (t) nous montre que la réduction des impuretés contenues dans 190 ml d'acide sulfurique nécessite environ 6 coulombs et que la réduction de 10 ml d'alcool éthylique introduits dans l'acide sulfurique consomme 1 coulomb supplémentaire, ce qui équivaut à 0,6 et 0,1 électrons supplémentaires pour 200 ml de solution de phénazine 5.10^{-4} M.

La courbe i = f (t) correspondant à la réduction de la diamino-2,3 phénazine 4.10^{-4} M est reproduite figure 45. Sa transformée linéaire est, pendant 8 heures, une droite de pente 340 minutes/un. log. Le spectre de la solution vert pâle obtenue est reproduit figure 46. La réduction correspond à l'échange de 3,6 él. La courbe i = f (t) de réduction de l'hydroxy-2 amino-3 phénazine 5.10^{-4} M est reproduite figure 47. La transformée linéaire est une droite de pente 180 minutes/un. log. La réaction correspond à l'échange de 4,6 électrons. La solution réduite est également vert pâle ; son spectre (Fig. 48) ne comporte que deux bandes à 325 et 275 mμ.

La combinaison des spectres de ces deux solutions vert pâle redonne le spectre (Fig. 39) du produit de réduction du dinitro-1,2 benzène. Il est donc certain que le produit de la réduction totale du dinitro-1,2 benzène est constitué par le mélange des produits de réduction de la diamino-2,3 et de l'hydroxy-2 amino-3 phénazine. Il est généralement admis que les phénazines sont réduites en dihydro-9,10 phénazines avec échange de deux électrons alors que nous avons obtenu 3,6 et 4,6 électrons ce qui conduirait aux tétrahydrophénazines. Le manque de précision de nos déterminations ne nous permet pas de trancher entre 2 et 4 électrons, mais le chiffre 4 nous paraît plus plausible : les dihydrophénazines (leucodérivés) sont réputées se réoxyder en donnant, à nouveau, le produit de départ alors que les produits que nous obtenons se réoxydent de façon beaucoup plus complexe d'après les spectres d'absorption dans l'ultra-violet (Fig. 49 et 50). En tout cas, il est certain que la réduction n'est pas accompagnée d'une coupure de la molécule de phénazine ce qui introduirait en solution soit du benzène (coupure à la double liaison), soit du diamino - benzène (coupure à la simple liaison) dont les bandes d'absorption U. V. (Fig. 51 et 38) ne font pas partie du spectre obtenu.

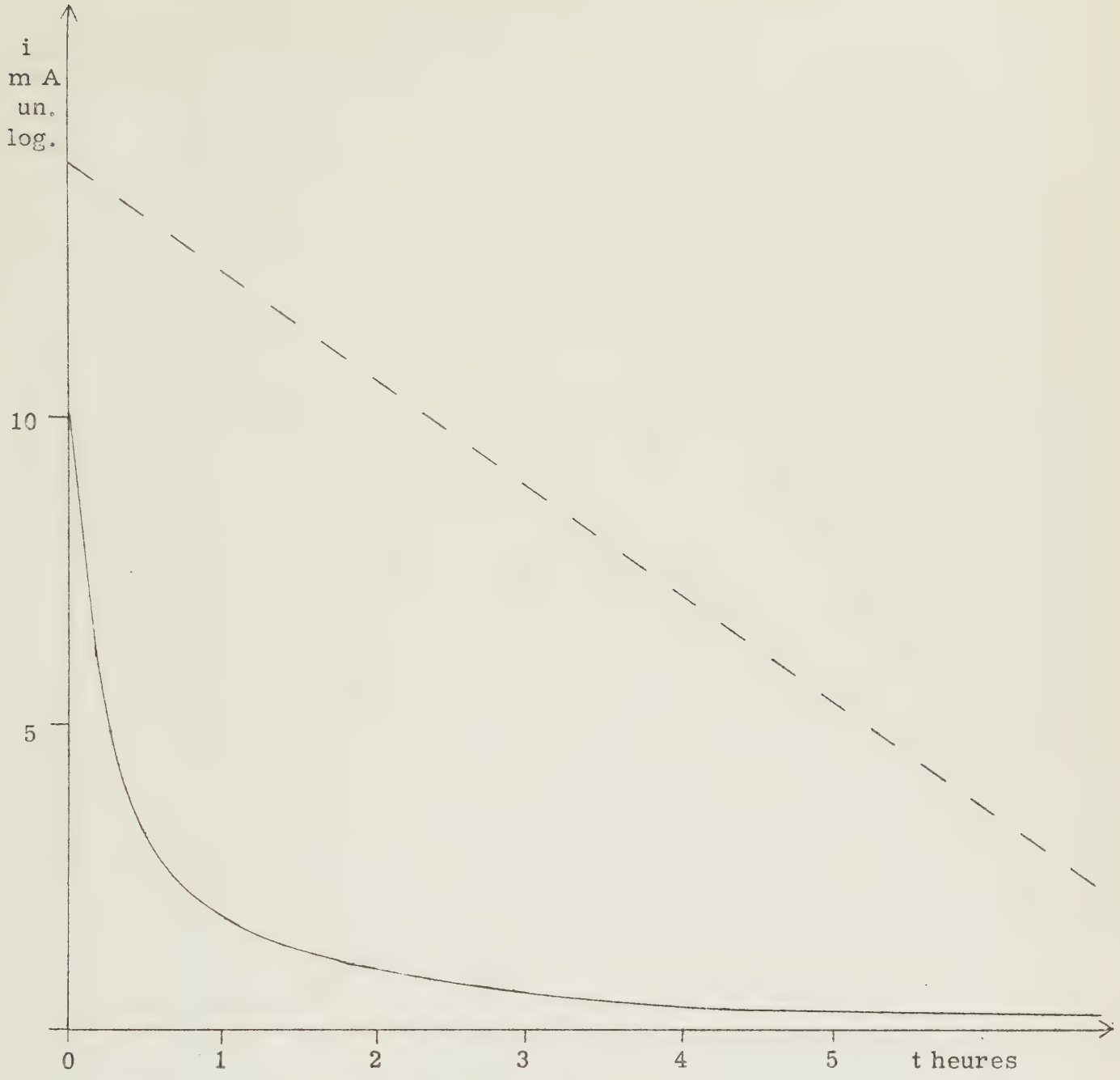


Figure 45. - Réduction de la diamino-2,3 phénazine à potentiel contrôlé. Solution 4.10^{-4} M dans H_2SO_4 N à 5 % d'éthanol.

Trait continu : courbe $i = f(t)$

Trait discontinu : transformée $\log (i - i_{résiduel}) = f(t)$.

Figure 46. - Spectre d'absorption dans l'ultra-violet de la solution obtenue par réduction au potentiostat (-0,6 V) de la diamino-2,3 phénazine 4.10^{-4} M dans H_2SO_4 N à 5 % d'éthanol.

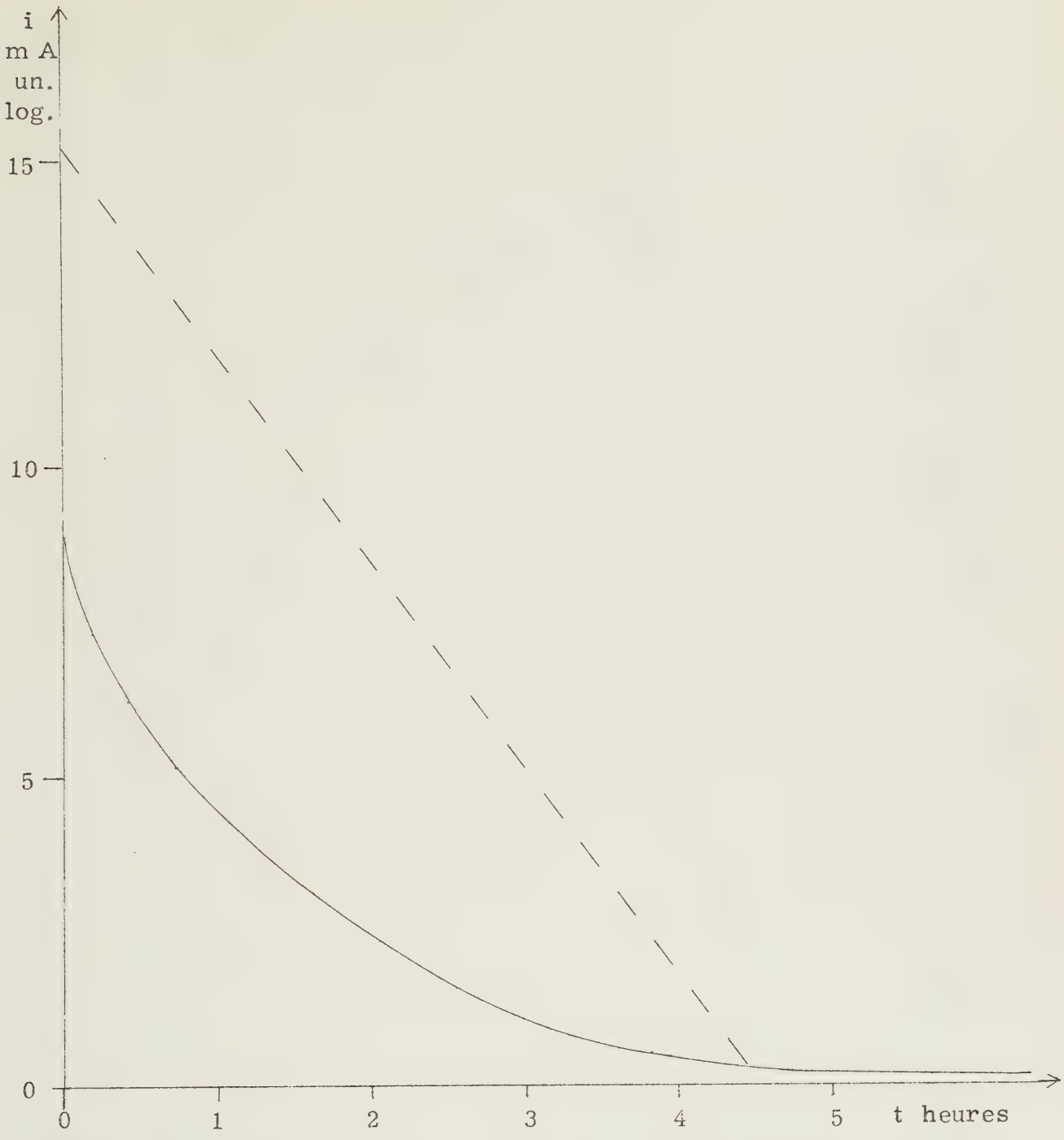


Figure 47. - Réduction de l'hydroxy-2 amino-3 phénazine à potentiel contrôlé. Solution 5.10^{-4} M dans H_2SO_4 N à 5 % d'éthanol.
Trait continu : courbe $i = f(t)$
Trait discontinu : transformée $\log (i - i_{résiduel}) = f(t)$.

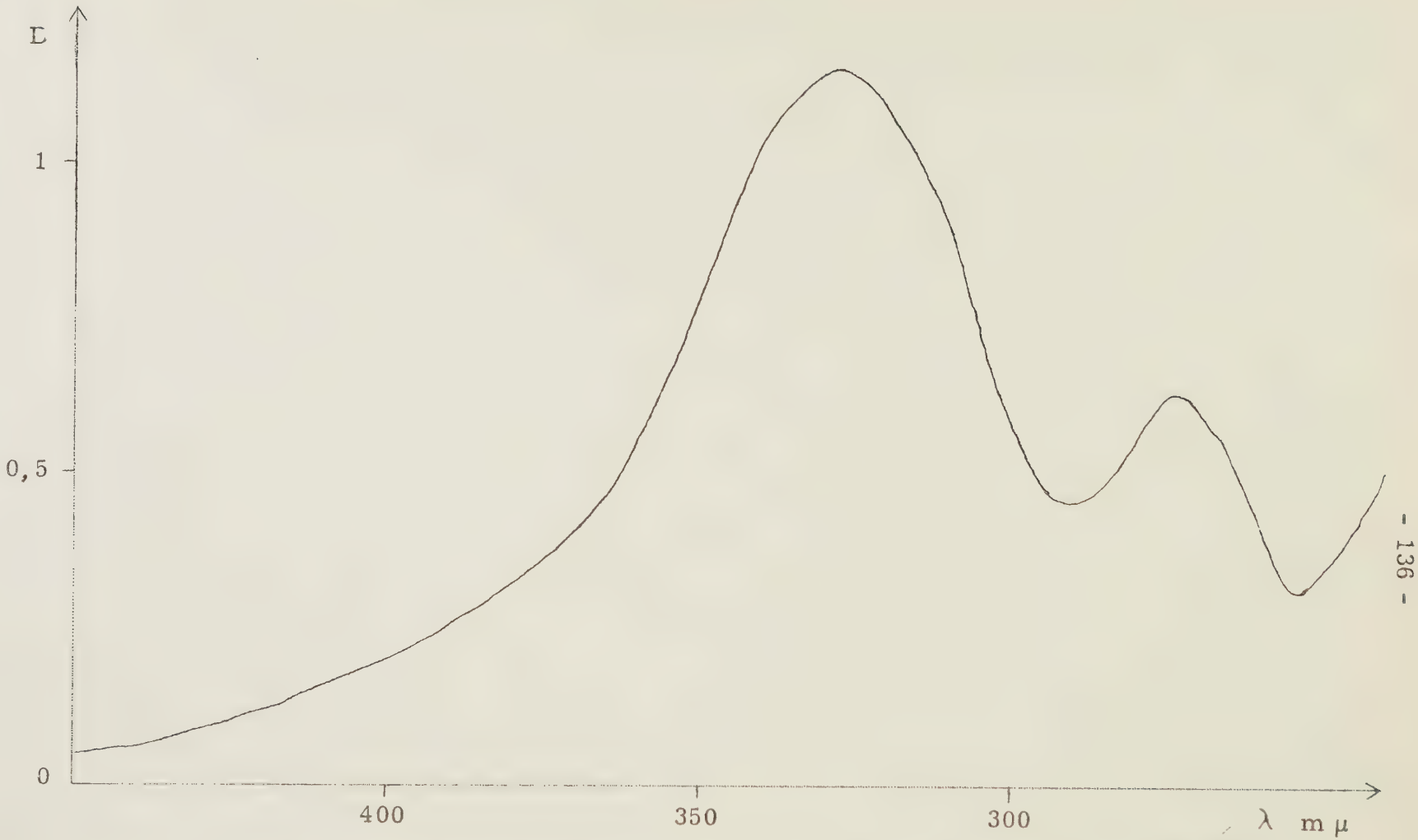


Figure 48. - Spectre d'absorption dans l'ultra-violet de la solution obtenue par réduction au potentiostat (-0,6 V) de l'hydroxy-2 amino-3 phénazine 5.10^{-4} M dans H_2SO_4 à 5 % d'éthanol.

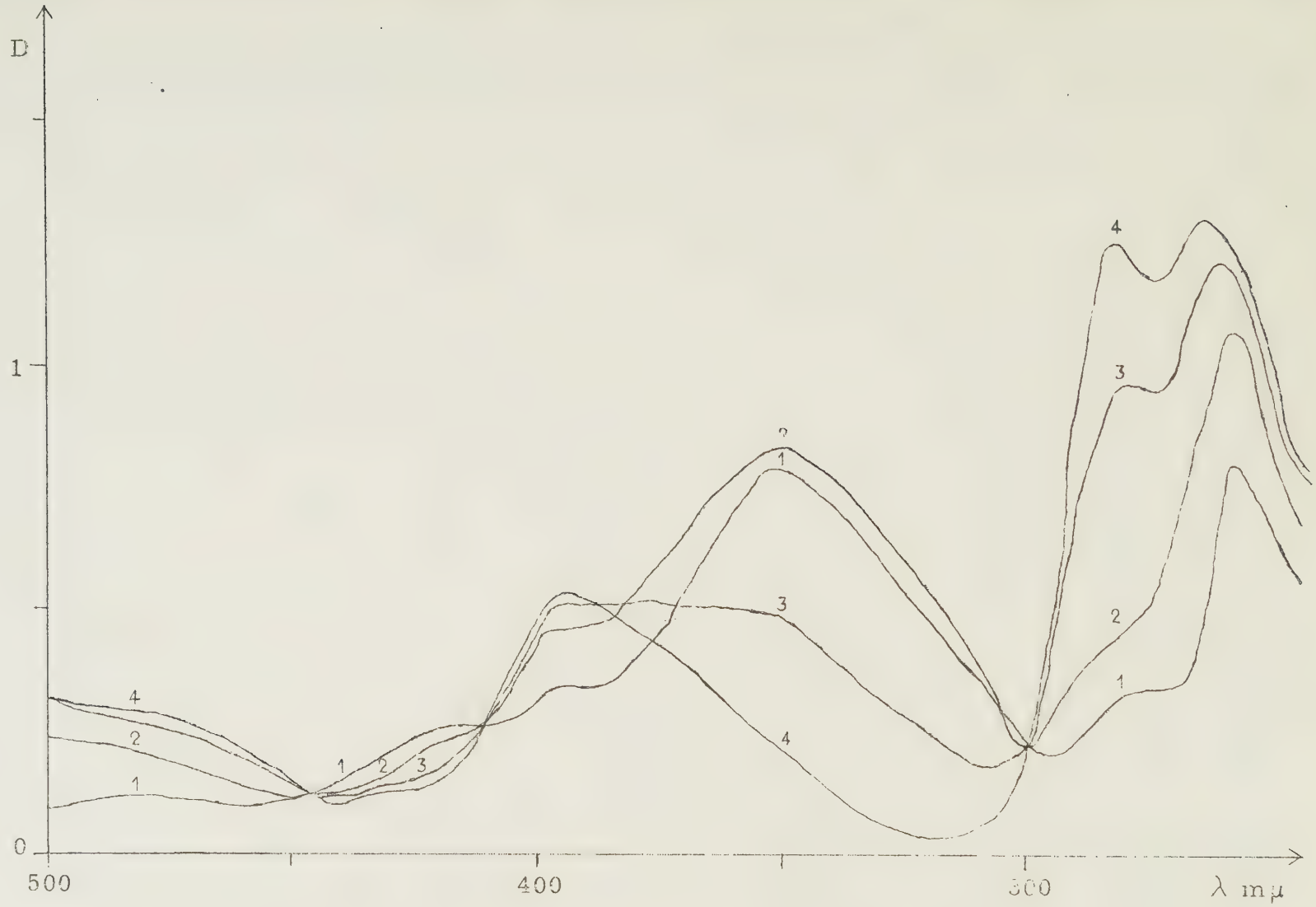


Figure 49. - Spectres d'absorption enregistrés au cours de la réoxydation à l'air de la solution obtenue par réduction au potentiostat (-0,6 V) de la diamino-2,3 phénazine 4.10^{-4} M dans H_2SO_4 N à 5 % d'éthanol.

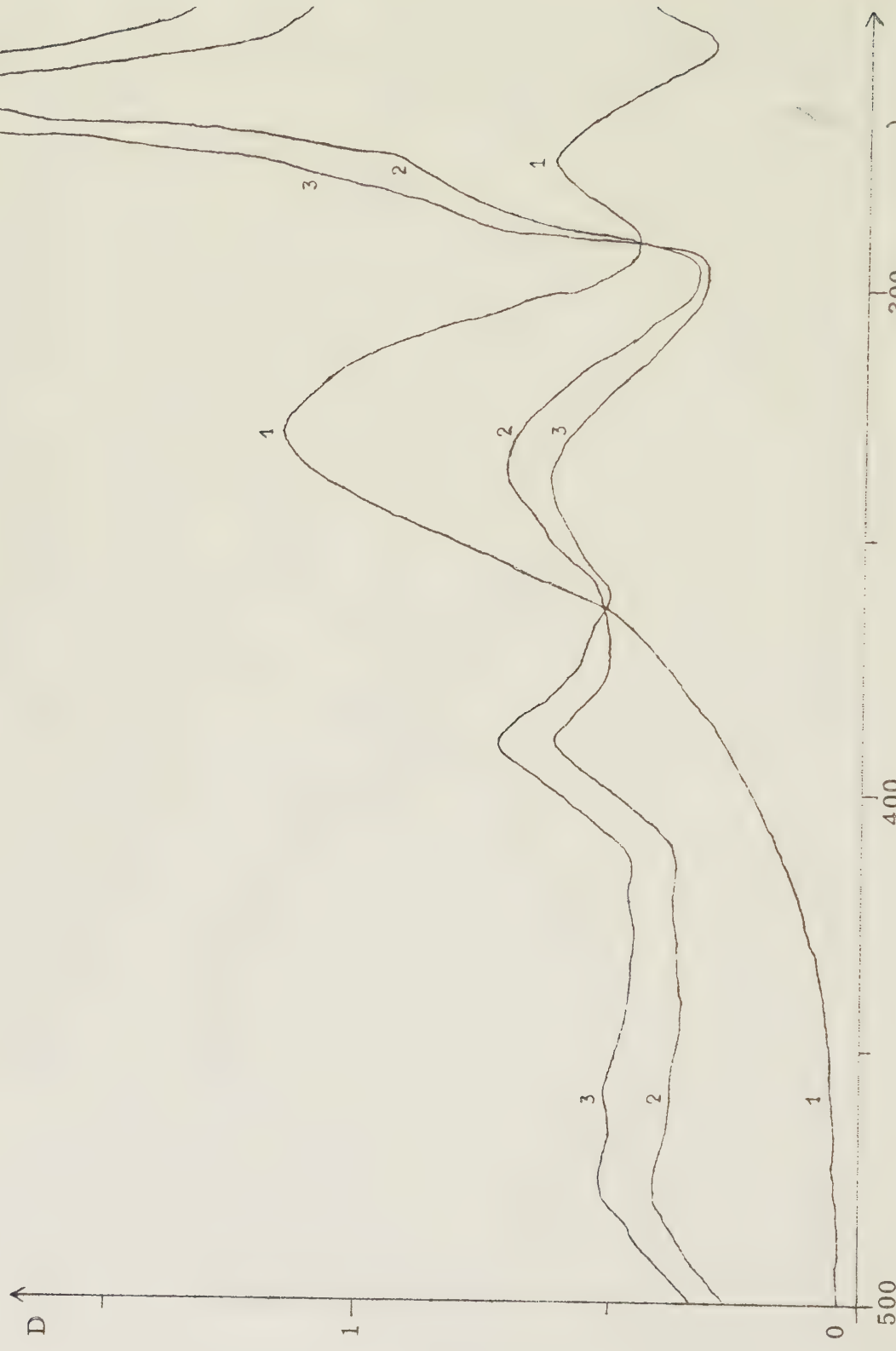
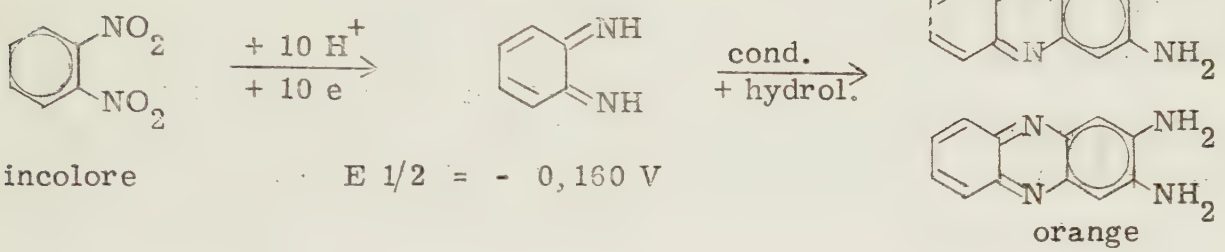


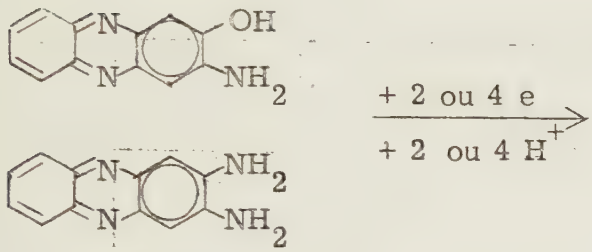
Figure 50. - Spectres d'absorption enregistrés au cours de la réoxydation à l'air de la solution obtenue par réduction au potentiostat (-0,6 V) de l'hydroxy-2 amino-3 phénazine 5.10^{-4} M dans H_2SO_4 N à 5 % d'éthanol.

Nous proposons donc pour la réduction totale du dinitro-1,2 benzène le schéma suivant :



incolore E 1/2 = - 0,160 V

orange



dérivés diamino-2,3 et hydroxy-2 amino-3 de la dihydro-9,10 ou tétra hydro-5,6,7,8 phénazine.

orange

vert clair

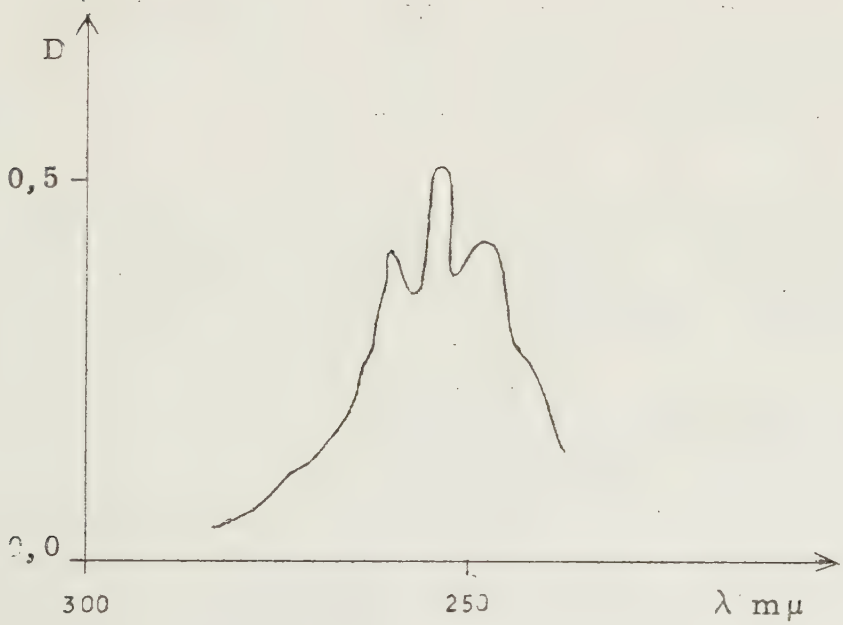


Figure 51. - Spectre d'absorption dans l'ultra-violet d'une solution de H_2SO_4 N à 8 % d'éthanol saturé en benzène.

Remarquons que l'obtention de dérivés de la dihydrophénazine correspond à la réduction du dinitro-1,2 benzène avec échange de 11 électrons $(10 + \frac{2}{2})$ et l'obtention de dérivés de la tétrahydrophénazine à l'échange de 12 électrons $(10 + \frac{4}{2})$. Nous pourronsdonc déterminer de nouveau le nombre d'électrons échangés en étudiant la réduction totale du dinitro-1,2 benzène par les amalgames.

L'identification des produits de la réduction totale du dinitro-1,2 benzène étant ainsi résolue dans ses grandes lignes, nous pouvons utiliser les courbes i = f (E) correspondantes pour prévoir les réactions.

De la première partie de notre étude, nous extrayons les valeurs ci-dessous :

Amalgame	Milieu	E 1/2 en V/ECS	page
Bismuth	$HClO_4$ N	+ 0,10	29
	HNO_3 N	+ 0,03	34
	H_2SO_4 N	0,00	34
	HCl N	- 0,09	34
	HBr N	- 0,15	34
Cadmium	H_2SO_4 N	-0,57	71

Si nous comparons les valeurs de ce tableau avec les potentiels de demi-vague correspondant à la réduction partielle (-0,005 V) et totale (-0,160 V) du dinitro-1,2 benzène, nous obtenons les prévisions suivantes :

En milieu HNO_3 N et H_2SO_4 N , la réduction par l'amalgame de bismuth s'arrêtera au stade du nitro-1 hydroxylamino-2 benzène. On obtiendra la même réaction en milieu $HClO_4$ N,très lentement et avec un amalgame très concentré.

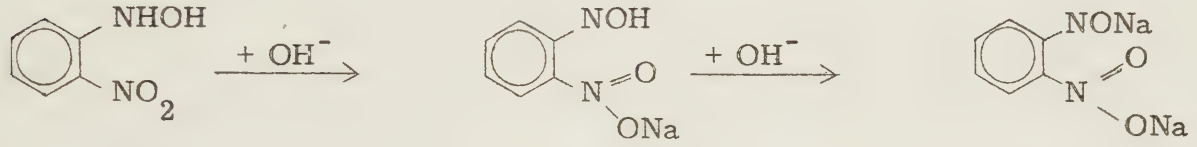
La réduction par l'amalgame de bismuth en milieu HBr N ou mieux par l'amalgame de cadmium en milieu H_2SO_4 N conduira au stade final du mélange diamino-2,3 et hydroxy-2 amino-3 dihydro-9,10 ou tétrahydro-5,6,7,8 phénazine; il en sera de même, mais très lentement, par action de l'amalgame de bismuth en milieu HBr N.

Nous allons vérifier ces prévisions par l'étude directe des réactions.

III - REDUCTION PARTIELLE DU DINITRO-1,2 BENZENE.

A. - CONDITIONS EXPERIMENTALES.

Le nitro-1 hydroxylamino-2 benzène a été préparé pour la pre - mière fois en 1936 par KUHN et WEYGAND (104) par réduction ménagée du dinitro-1,2 benzène par l'acide ascorbique en milieu alcalin. Par recristallisation dans le benzène, on obtient des cristaux brun-orange (F = 74° C) solubles en jaune dans l'eau et l'alcool. Par addition de soude, la solution vire au violet puis au brun-rouge, ce qui correspondrait à la formation de sels mono- puis disodiques.



jaune violet brun-rouge

Le spectre du produit en milieu alcalin comporte trois bandes d'absorption à 587, 546 et environ 500 mμ. Nous n'avons pas trouvé de renseignement concernant le spectre en milieu acide. Nous avons donc préparé une solution de nitro-1 hydroxylamino-2 benzène par réduction ménagée d'une solution alcaline de dinitro-1,2 benzène 5.10^{-4} M environ par le chlorhydrate d'hydroxylamine selon la méthode de HOLLECK et SCHMIDT (102). La solution bleu-violet obtenue est acidifiée par quelques gouttes d'acide perchlorique 10N. Le spectre de la solution, jaune en milieu acide, ne comporte qu'une bande d'absorption à 410 mμ (Fig. 52). A cette longueur d'onde, le dinitro-1,2 benzène qui possède une large bande dans l'U. V. (240 mμ) n'absorbe plus. Il sera donc possible de suivre la réduction du dinitro-1,2 benzène en nitro-1 hydroxylamino-2 benzène par spectrophotométrie à 406 mμ.

Les solutions de dinitro-1,2 benzène ont toutes été préparées à partir d'une solution 10^{-2} M dans l'éthanol selon la méthode décrite page 114 et possèdent les caractéristiques suivantes :

dinitro-1,2 benzène	: 5.10^{-4} M
Ethanol	: 5 %
Acide ($HClO_4$, H_2SO_4 ou HNO_3)	: 1 N

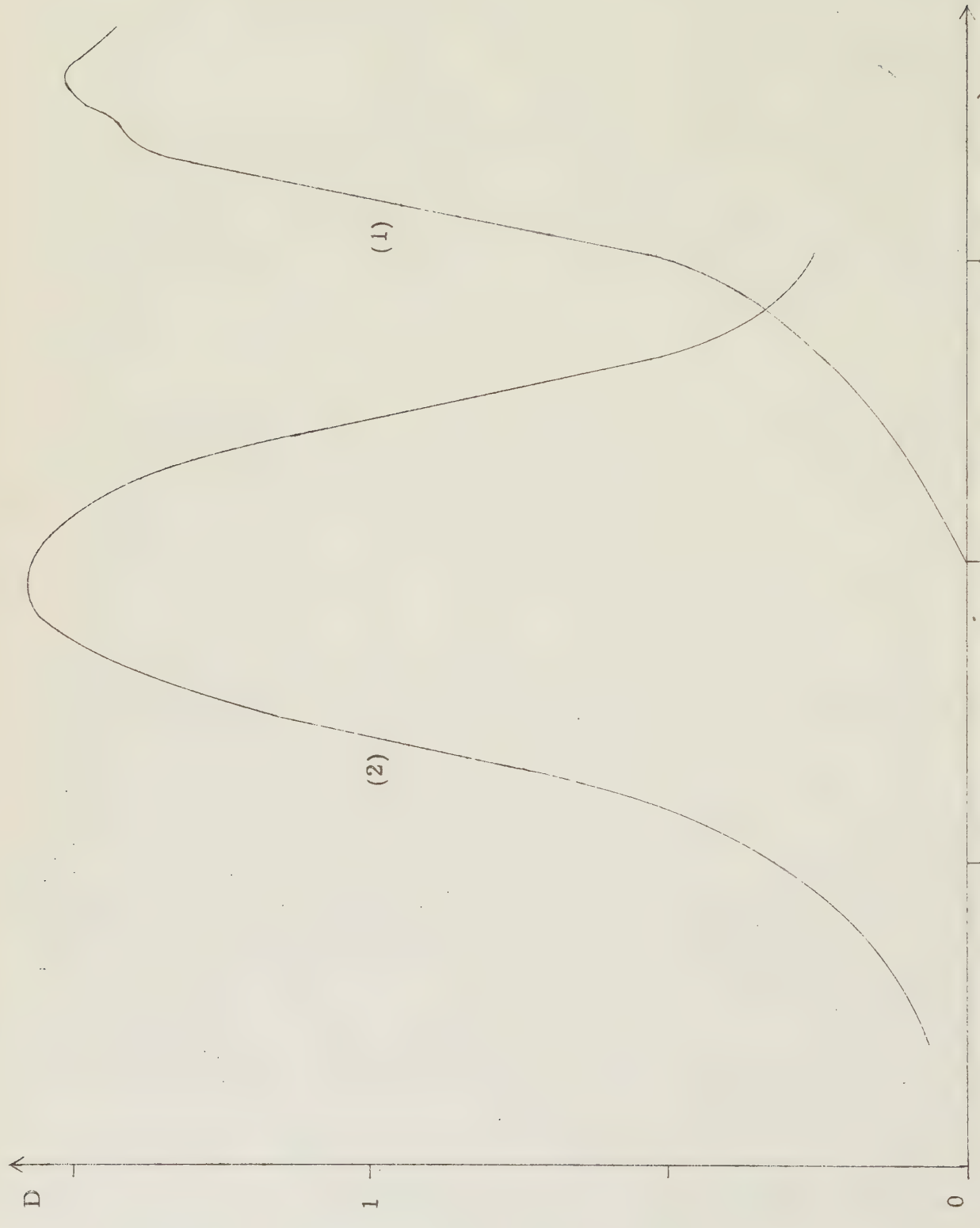


Figure 52. - Spectres d'absorption du dinitro-1,2 benzène (1) et du nitro-1 hydroxylamino-2 benzène (2) 5.10^{-4} M environ.

L'amalgame de bismuth, 10^{-1} N environ, a été préparé par électrolyse à courant constant d'une solution de nitrate basique de bismuth R. P. dans l'acide sulfurique 2 N sur cathode de mercure.

Marche de la réaction : 100 ml de solution à réduire sont placés dans un bécher de 150 ml, agités par un barreau aimanté et soumis à un barbotage d'azote durant 15 minutes. On introduit alors 20 ml d'amalgame de bismuth sans arrêter ni l'agitation ni le courant d'azote. La solution vire rapidement au jaune vif.

Mesures spectrophotométriques : il n'était pas possible de suivre de façon continue la densité optique de la solution. Nous avons donc tracé la courbe D = f (t) point par point de la façon suivante : quatre minutes après le début de la réduction, on arrête l'agitation, prélève quelques millilitres de solution dont on mesure la densité optique à 406 mμ avant de les réintroduire dans le bécher. On remet l'agitation en marche 5 minutes après le début de la réaction. (Nous avions vérifié préalablement que la quantité de nitro-1 hydroxylamino-2 benzène formée en 1 minute, sans agitation de la solution, n'était pas décelable par le spectrophotomètre LERES que nous avons utilisé). Nous obtenons ainsi un pointé toutes les 4 minutes ; en fin de réaction, nous opérons toutes les 8, puis 16 minutes. Le témoin est une solution à 5 % d'alcool de l'acide N utilisé.

B. - RESULTATS OBTENUS.

En milieu HNO_3 N. Nous obtenons la courbe D = f (t) reproduite figure 53. Nous constatons que la densité limite est atteinte au bout de 80 minutes environ. La transformée log $(D_{lim} - D_t) = f(t)$ est une droite de pente 42 minutes/un. log. Au bout de 84 minutes, le dinitro-1,2 benzène est donc réduit à 99 %.

Le spectre de la solution jaune obtenue ne comporte qu'une bande d'absorption à 406 mμ (Fig. 54), identique à celle du nitro-1 hydroxylamino-2 benzène obtenu par réduction du dinitro-1,2 benzène par l'hydroxylamine (Fig. 52).

Nous avons enregistré le polarogramme de la solution réduite et nous l'avons comparé à celui de la solution initiale (Fig. 55). Nous constatons que la première vague de réduction du dinitro-1,2 benzène est remplacée par la vague de réduction des ions Bi^{3+} introduits en solution par l'oxydation de l'amalgame, la deuxième vague de réduction du dinitro-1,2 benzène est restée inchangée; nous vérifions donc que nous avons effectué une réduction partielle.

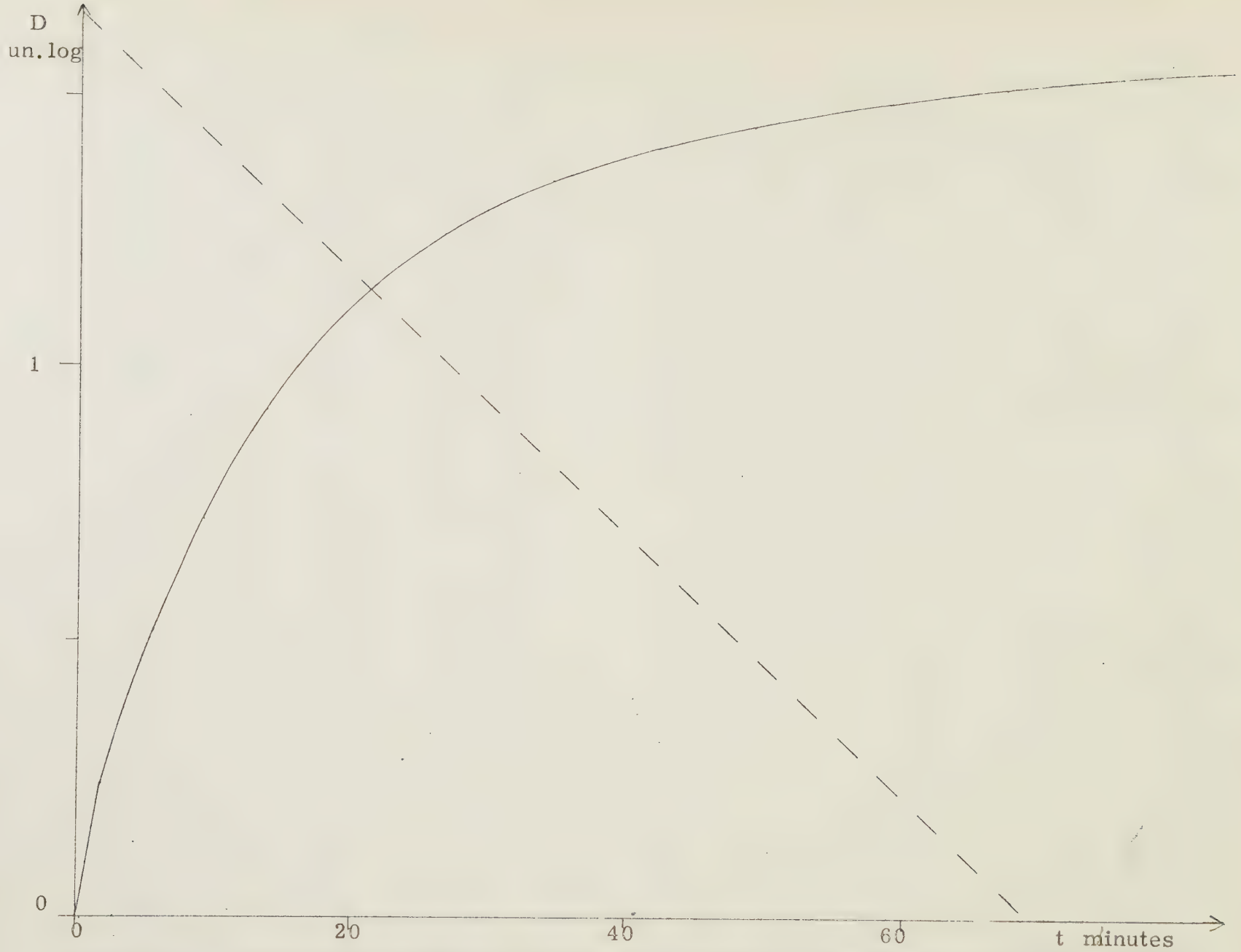


Figure 53. - Réduction par Bi(Hg) d'une solution de dinitro-1,2 benzène 5.10^{-4} M dans HNO_3N à 5 % d'éthanol.
Trait continu : courbe D = f (t). Trait discontinu : transformée $\log(D_{lim} - D) = f(t)$.

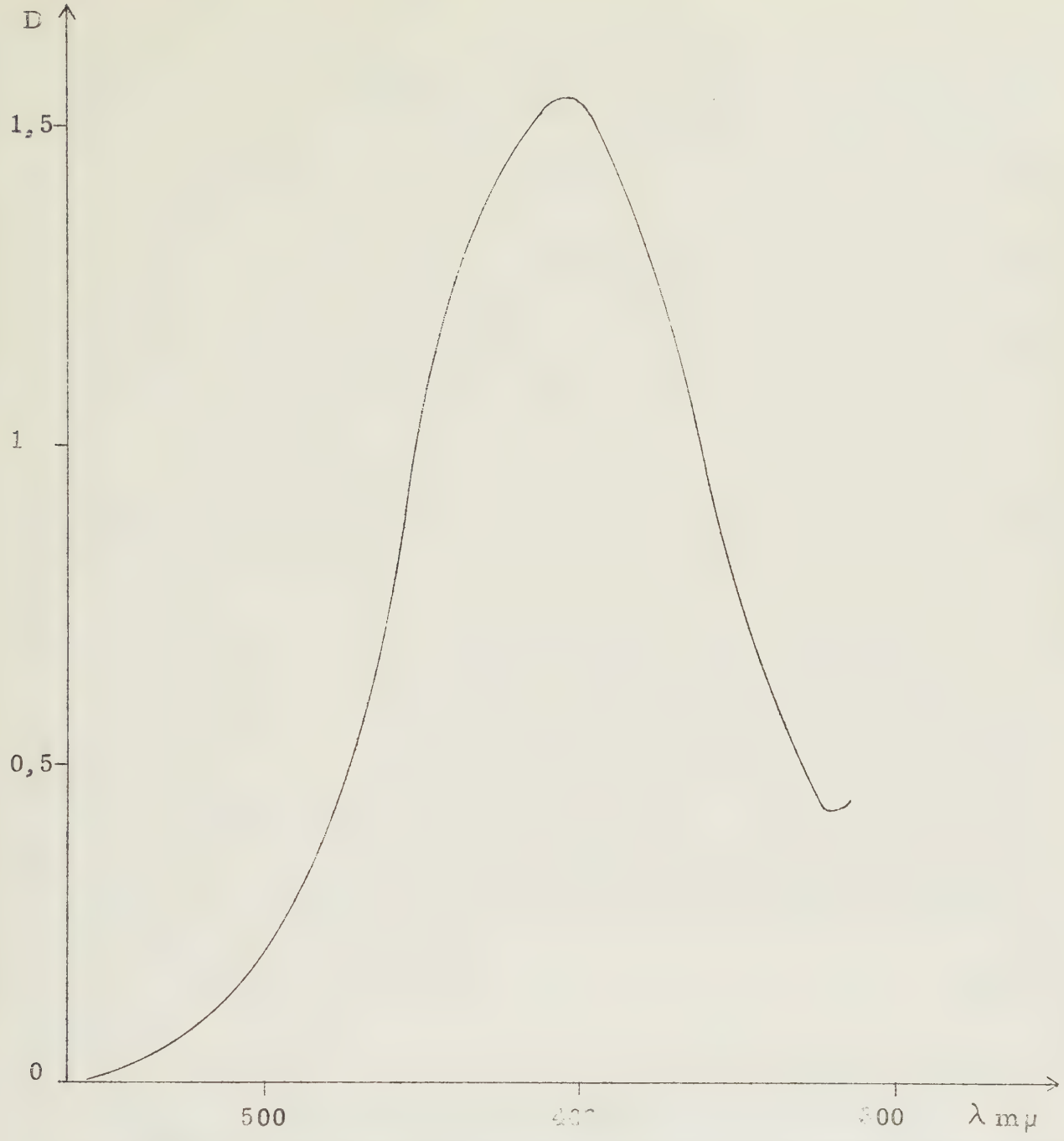


Figure 54. - Spectre d'absorption de la solution jaune obtenue par réduction par Bi(Hg) d'une solution de dinitro-1,2 benzène 5.10^{-4} M dans HNO_3 N à 5 % d'éthanol.

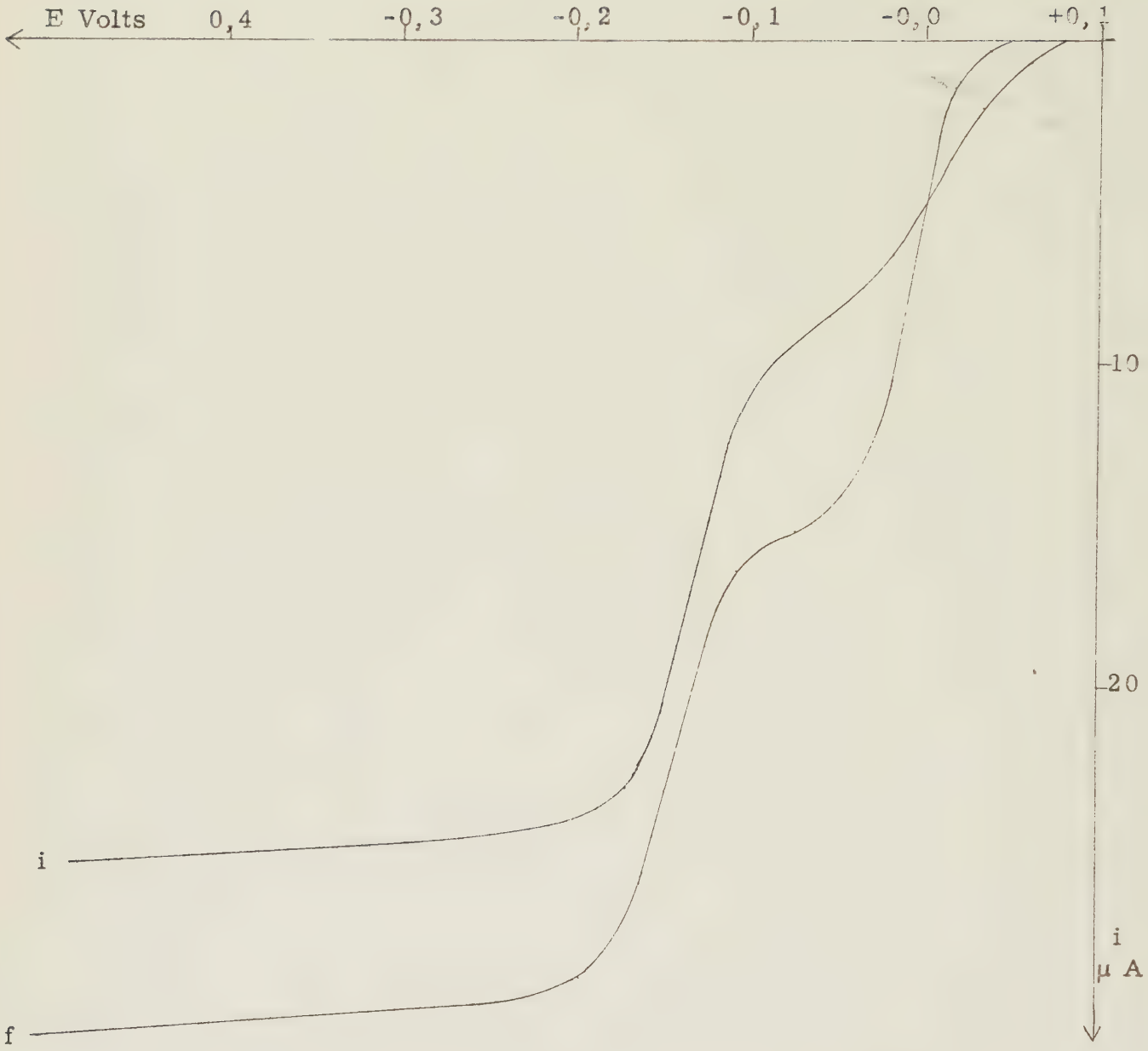


Figure 55. - Polarogrammes d'une solution de dinitro-1,2 benzène 5.10^{-4} M dans HNO_3 N à 5 % d'éthanol avant (i) et après (f) réduction par Bi (Hg).

En milieu H_2SO_4 N, la réduction est un peu plus lente, la courbe exponentielle D = f (t) reproduite figure 56 donnant une transformée de pente 56 minutes/un. log. Le dinitro-1,2 benzène n'est donc réduit à 99% qu'au bout de 112 minutes. Le spectre de la solution jaune obtenue est identique à celui tracé en milieu HNO_3 N.

Le polarogramme de la solution réduite (Fig. 57) est également analogue à celui que nous avions enregistré en milieu HNO_3 N : la première vague de réduction est celle des ions Bi^{3+} introduits en solution par l'oxydation de l'amalgame, la hauteur de la deuxième vague est la même sur le polarogramme initial que sur le polarogramme final. La réduction s'arrête donc au stade intermédiaire du nitro-1 hydroxylamino-2 benzène.

En milieu $HClO_4$ N, la réduction devient très lente, la courbe exponentielle D = f (t) reproduite figure 58 donnant une transformée de pente 100 minutes/un. log. La réduction à 1 % près n'est donc atteinte qu'au bout de 200 minutes, soit un temps à peu près double de celui nécessaire en milieu H_2SO_4 N ou HNO_3 N.

C. - COMPARAISON DES RESULTATS ET CONCLUSIONS.

Nous avons reporté sur une même figure (59) les transformées linéaires des courbes D = f (t) dont les pentes sont proportionnelles aux vitesses de réaction. Ce graphique symbolise les résultats de la réduction partielle du dinitro-1,2 benzène par l'amalgame de bismuth en milieu acide normal. Les résultats concordent avec les prévisions faites page 140 : la réduction est beaucoup plus lente en milieu $HClO_4$ N qu'en milieu H_2SO_4 N ou HNO_3 N mais, dans les trois cas, elle s'arrête au stade intermédiaire du nitro-1 hydroxylamino-2 benzène.

Nous allons maintenant étudier la réduction totale du dinitro-1,2 benzène.

IV - REDUCTION TOTALE DU DINITRO-1,2 BENZENE.

A. - REDUCTION PAR L'AMALGAME DE CADMIUM EN MILIEU H_2SO_4 N.

Le potentiel de demi-vague relatif à l'oxydation de l'amalgame de cadmium est égal à -0,57 V en milieu H_2SO_4 N, potentiel qui correspond au palier de la deuxième vague de réduction du dinitro-1,2 benzène. Nous avons donc vérifié que la réduction se produisait de la même façon par action de l'amalgame de cadmium en milieu H_2SO_4 N et par coulométrie à -0,6 V.

Figure 56. - Réduction par Bi(Hg) d'une solution de dinitro-1,2 benzène 5.10^{-4} M dans H_2SO_4 N à 5 % d'éthanol.

Trait continu : courbe D = f (t) ; Trait discontinu : transformée log $(D_{lim.} - D) = f(t)$.

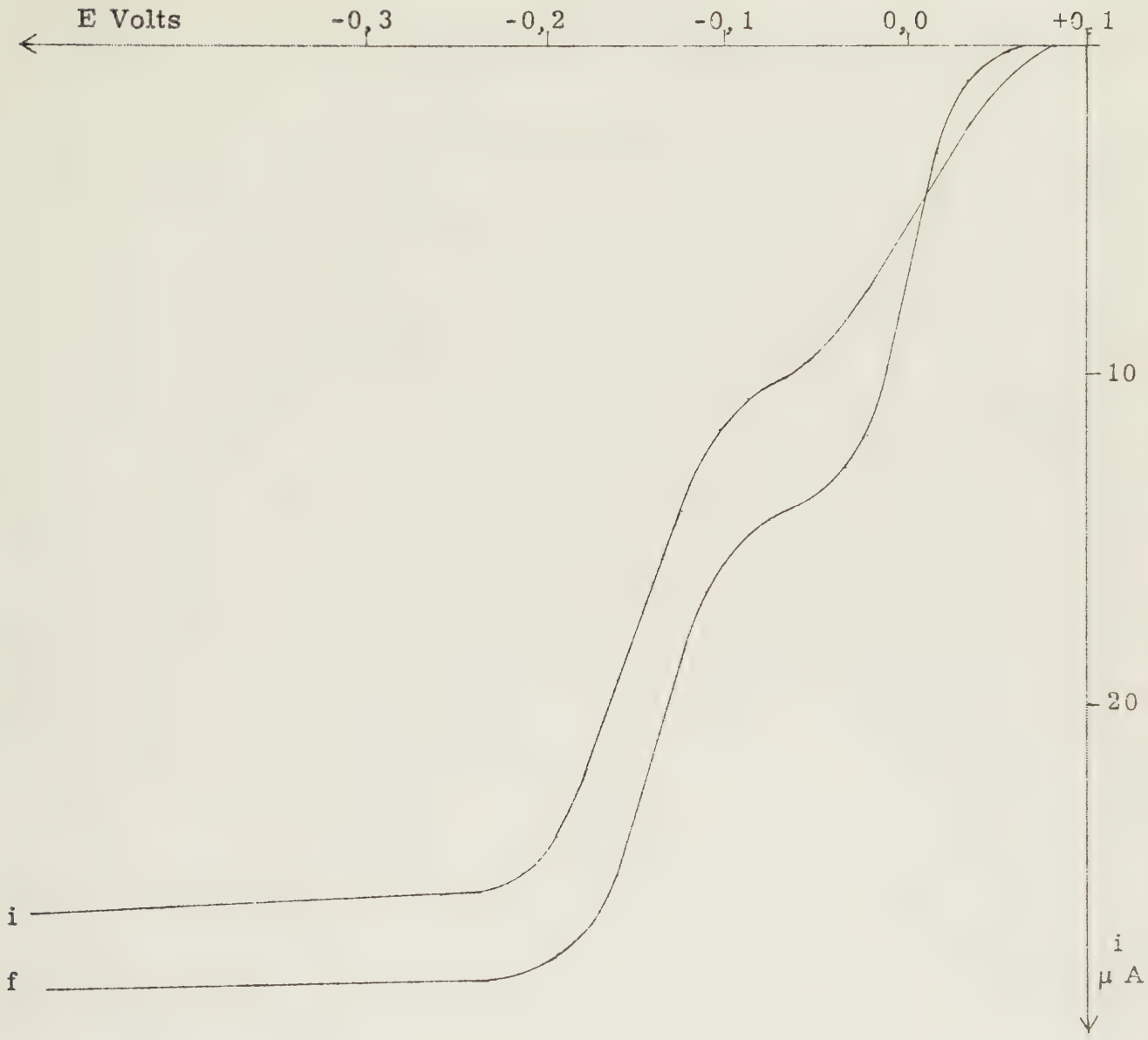


Figure 57. - Polarogrammes d'une solution de dinitro-1,2 benzène 5.10^{-4} M dans H_2SO_4 N à 5 % d'éthanol avant (i) et après (f) réduction par Bi (Hg).

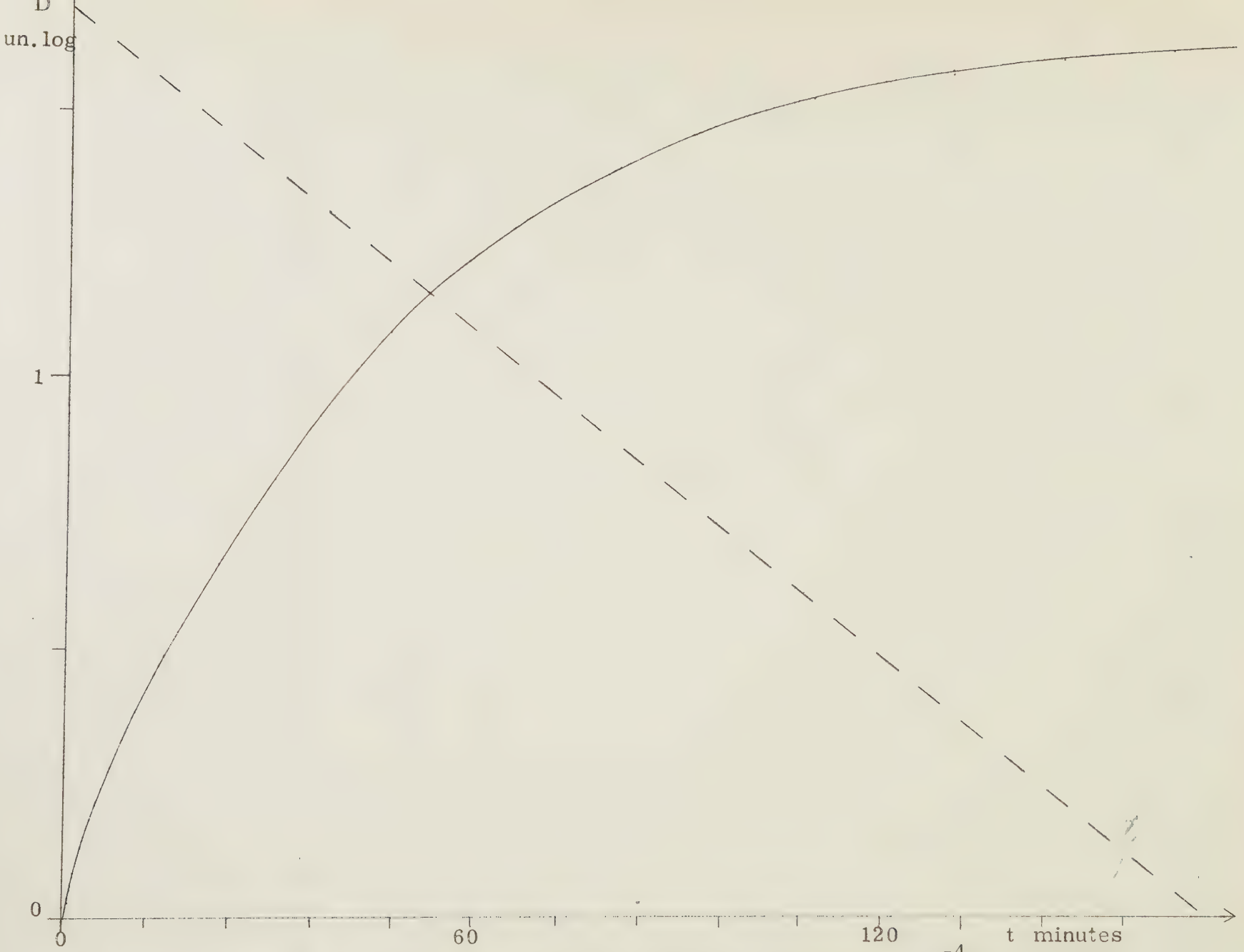


Figure 58. - Réduction par Bi(Hg) d'une solution de dinitro-1,2 benzène 5.10^{-4} M dans $HClO_4$ N à 5 % d'éthanol.

Trait continu : courbe D = f (t) ; Trait discontinu : transformée log ($D_{lim.}$ - D) = f (t).

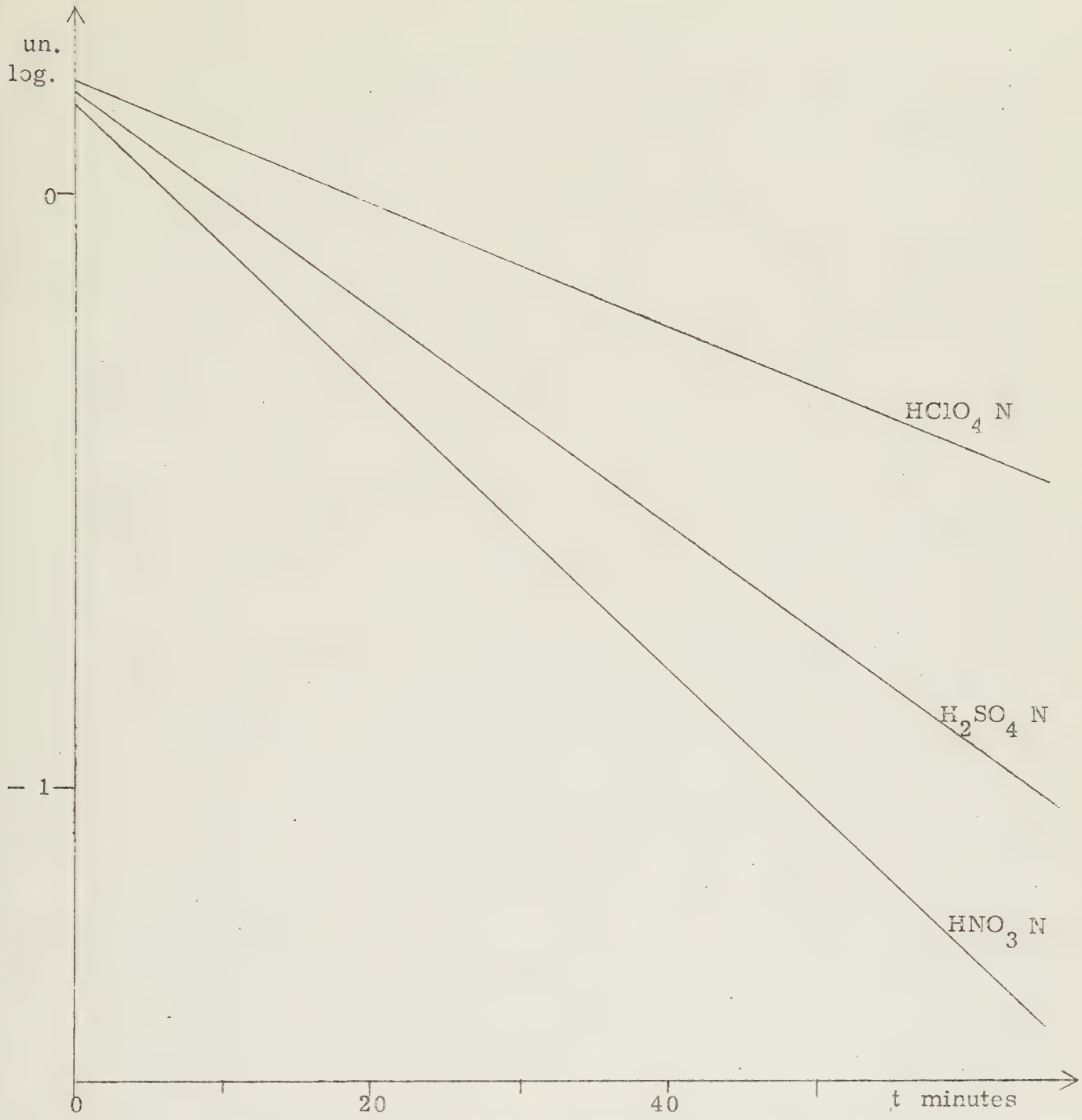


Figure 59. - Comparaison des droites $\log (D_{lim.} - D) = f(t)$ traduisant la réduction du dinitro-1,2 benzène par Bi (Hg) en milieux $HClO_4$ N, H_2SO_4 N, HNO_3 N.

Nous avons dû, par suite de la faible concentration des solutions étudiées, modifier le mode opératoire décrit page 103 , de façon à tenir compte des impuretés réductibles présentes dans l'électrolyte-support. Le dispositif expérimental reste inchangé ; 190 ml d'acide sulfurique normal sont introduits dans le bécher de 250, agités par un barreau aimanté et soumis à un barbotage d'azote pendant 15 minutes ; on ajoute alors 20 ml d'amalgame de cadmium 10^{-1} N et l'on suit par ampérométrie sur électrode à goutte de mercure protégée à -0,8 V l'apparition des ions Cd^{2+} introduits en solution par suite de la réduction de l'électrolyte-support par l'amalgame . Lorsque le courant a atteint une valeur constante que l'on repère dans la solution au repos (conditions habituelles des dosages polarographiques), on ajoute 10 ml de solution 10^{-2} M de dinitro-1,2 benzène dans l'alcool éthylique, remet en marche l'agitation, et suit par ampérométrie à -0,4 V, la disparition du dinitro-1,2 benzène.

La courbe i = f (t) obtenue est reproduite figure 60. La transformée linéaire est une droite de pente 35 min./un.log pendant 1 heure environ (coulométrie à -0,6 V en milieu H_2SO_4 N (page 117) : 31 min./un. log pendant une heure). La pente de la transformée augmente ensuite progressivement.

Au bout de 3 heures, nous obtenons une solution vert pâle dont le spectre (Fig. 61) est identique à celui de la solution obtenue par coulométrie à -0,6 V. Le polarogramme de cette solution verte ne comporte que la vague des ions Cd^{2+} introduits en solution par l'oxydation de l'amalgame (Figure 62 f); les deux vagues du dinitro-1,2 benzène ont complètement disparu.

Nous avons calculé, par comparaison avec un polarogramme-étalon (Fig. 62 e) le titre en Cd^{2+} de la solution réduite : $6,4.10^{-3}$ N. Il faut déduire de cette valeur $0,35.10^{-3}$ N, titre de la solution avant introduction du dinitro-1,2 benzène. (Ces ions Cd^{2+} sont dus à la réduction des impuretés présentes dans l'électrolyte-support). La réduction du dinitro-1,2 benzène conduit donc à une solution 6,05 N en ions Cd^{2+} ce qui correspond à l'échange de 12,1 électrons desquels il faut encore retrancher 0,1 électron correspondant à la réduction des impuretés présentes dans 10 ml d'alcool (cf. page 132). Nous en concluons que la réduction totale du dinitro-1,2 benzène a lieu avec échange de 12 électrons (ce qui conduit aux dérivés de la tétrahydrophénazine).

B. - REDUCTION PAR L'AMALGAME DE BISMUTH EN MILIEU HBr N.

Les potentiels de demi-vague relatifs à l'oxydation de l'amalgame de bismuth et à la réduction totale du dinitro-1,2 benzène en milieu HBr N sont égaux aux erreurs d'expérience près (-0,15 et -0,16 V). Nous en avons conclu que la réaction entre les deux systèmes était possible mais avec une vitesse inférieure à celle obtenue par réduction au niveau du palier de la vague (cf. page 93).

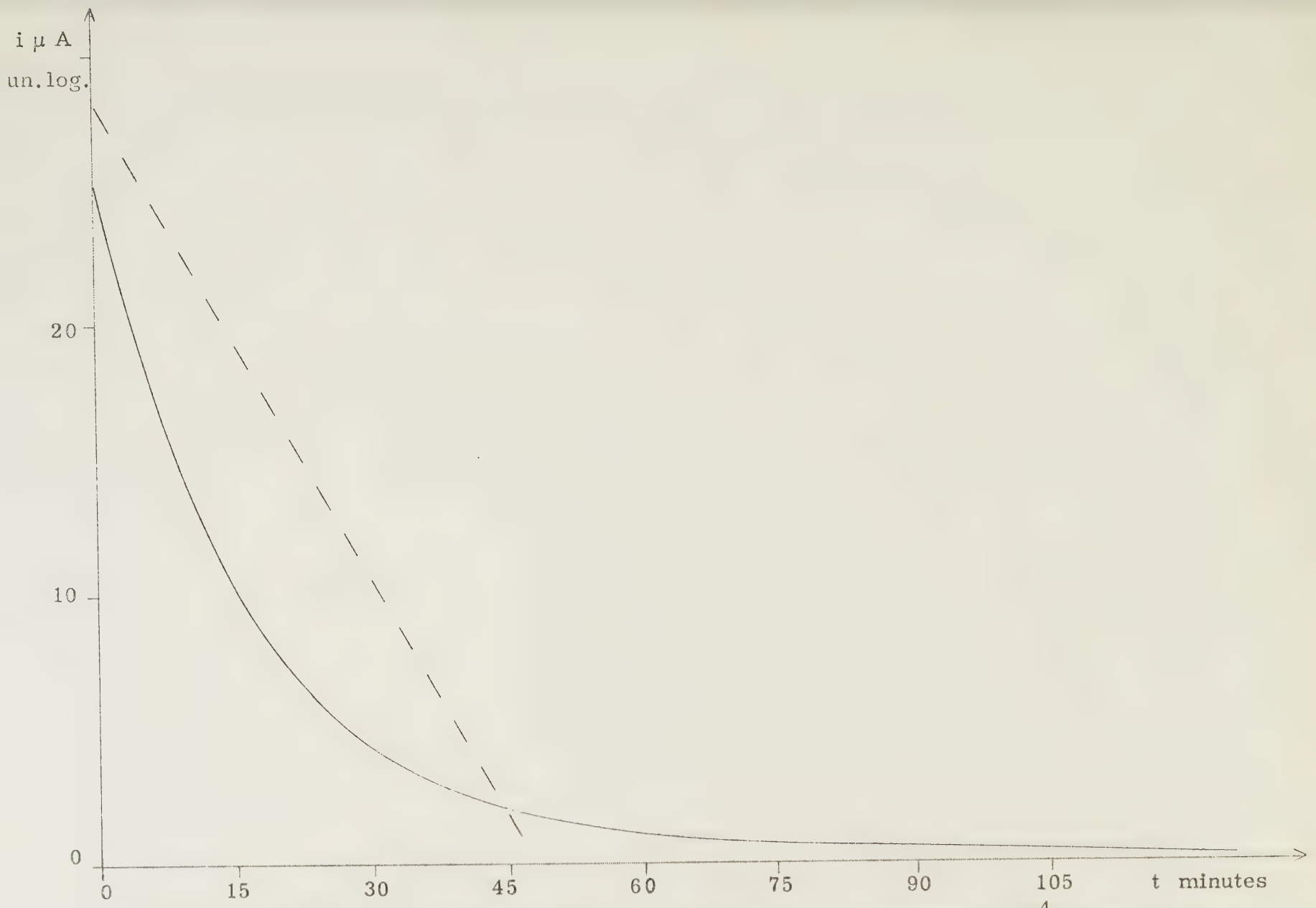


Figure 60. - Réduction par Cd (Hg) d'une solution de dinitro-1,2 benzène 5.10^{-4} M dans H_2SO_4 N à 5 % d'éthanol.

Trait continu : courbe $i = f(t)$; Trait discontinu : transformée $\log(i - i_{résid.}) = f(t)$.

Figure 61. - Spectre d'absorption d'une solution de dinitro-1,2 benzène 5.10^{-4} dans H_2SO_4 N à 5 % d'éthanol après réduction complète par Cd(Hg) (dilué deux fois).

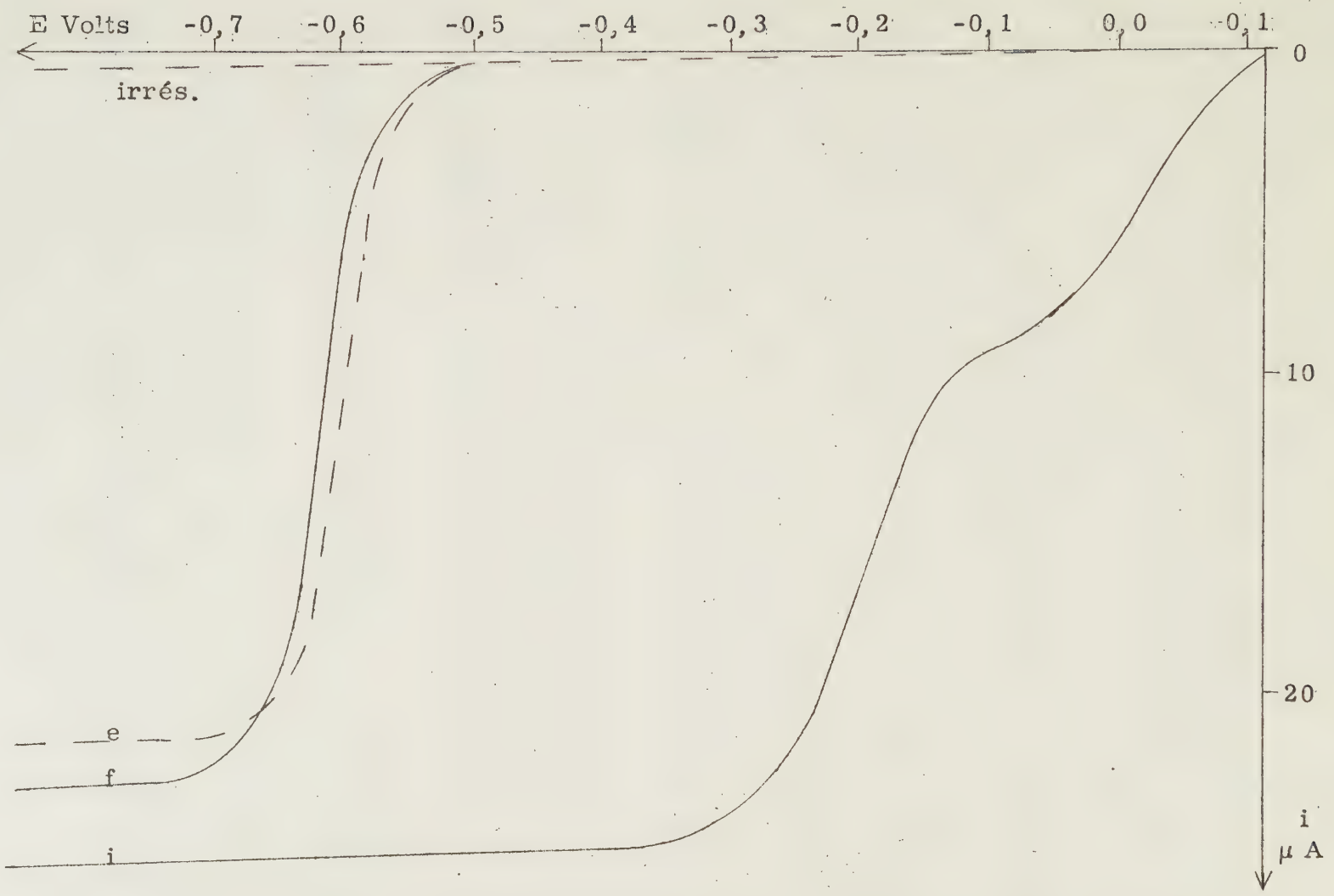


Figure 62. - Polarogrammes d'une solution de dinitro-1,2 benzène 5.10^{-4} M dans H_2SO_4 N à 5 % d'éthanol avant (i) et après (f) réduction complète par Cd(Hg) ;

(e) : polarogramme-étalon d'une solution 6.10^{-3} N en ions Cd^{2+} dans le même milieu.

Il n'est pas possible de suivre cette réaction par ampérométrie, les vagues de réduction du dinitro-1,2 benzène et des ions Bi^{3+} introduits en solution par l'oxydation de l'amalgame se situant au même potentiel. Nous avons donc suivi par spectrophotométrie l'apparition en solution de $BiBr_3$, composé qui possède à 375 mμ une bande d'absorption exceptionellement intense (105).

190 ml d'acide bromhydrique normal sont pré-réduits sous azote par 10 ml d'amalgame de bismuth 10^{-1}N environ jusqu'à ce que la densité optique de la solution soit constante à 375 mμ. On ajoute alors 10 ml de solution alcoolique 10^{-2} M de dinitro-1,2 benzène. La solution vire rapidement à l'orange, puis au marron et au vert de plus en plus clair. On prélève périodiquement 0,15 ml de solution auxquels on ajoute 2 ml de solution-témoin (HBr N à 5 % d'alcool) et on mesure la densité optique à 375 mμ ; 14 pointés suffisent pour tracer la courbe D = f (t) (Fig. 63), ce qui introduit sur le volume de solution réduite (200 ml au départ), une erreur inférieure à 1 %. La transformée linéaire $\log(D_{lim.} - D) = f(t)$ est, pendant une heure environ, une droite de pente 94 min./un. log, valeur supérieure, comme prévu, à celle obtenue par action de l'amalgame de cadmium (35 min/un. log). La pente de la transformée augmente ensuite progressivement.

La réduction totale du dinitro-1,2 benzène 5.10^{-4} M avec échange de 12 électrons conduit à une solution d'ions Bi^{3+} 2.10^{-3} N. Nous avons donc mesuré à 375 mμ la densité optique (1,66) correspondant à une telle solution et gradué la courbe D = f (t) en nombre d'électrons échangés (Fig. 63). Nous avons tenu compte de la densité optique initiale (0,06) de l'électrolyte-support pré-réduit.

Nous constatons que la réduction totale du dinitro-1,2 benzène se fait avec échange de 12 électrons, la réduction de l'électrolyte-support étant équivalente à l'échange de 0,45 électron.

Le polarogramme de la solution réduite ne comporte que la vague de réduction des ions Bi^{3+} introduits en solution par l'oxydation de l'amalgame (Fig. 64 f). Par comparaison avec un polarogramme-étalon (Fig. 64 e), nous déterminons le titre de la solution en ions Bi^{3+} : $2,09.10^{-3}$N, ce qui correspond à l'échange total de 12,55 électrons ; 0,45 sont dus à la

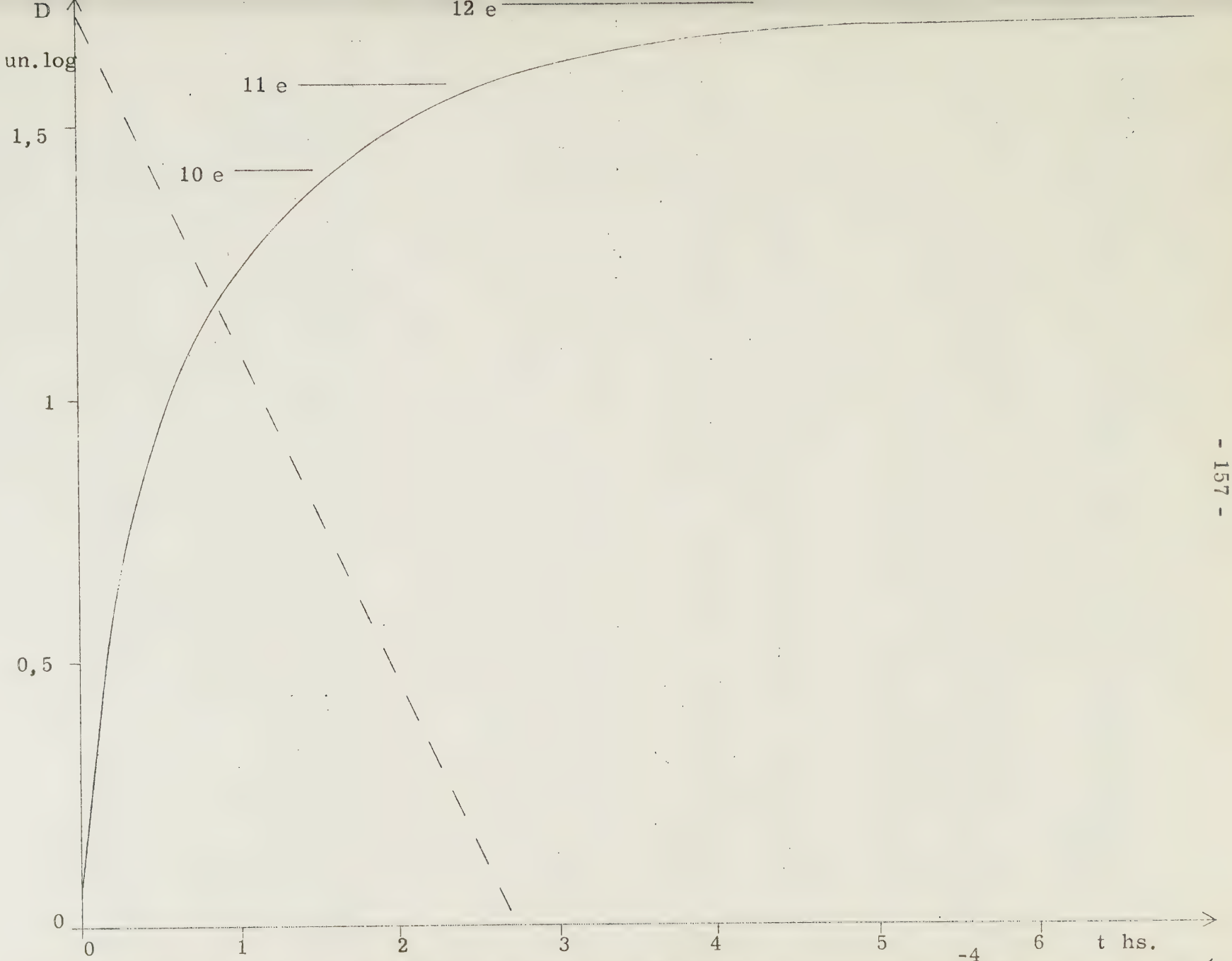


Figure 63. - Réduction par Bi(Hg) d'une solution de dinitro-1,2 benzène 5.10^{-4} M dans HBr N à 5 % d'éthanol. Trait continu : courbe D = f(t). Trait discontinu : transformée $\log (D_{limite} - D/ = f(t)$

réduction de l'électrolyte-support, 0,1 à celle de l'alcool; nous vérifions que la réduction totale du dinitro-1,2 benzène se fait avec échange de 12 électrons.

Le spectre U.V. de la solution vert pâle est entièrement masqué par la bande d'absorption de $BiBr_3$. Nous avons donc précipité $Bi(OH)_3$ par la soude et enregistré le spectre en milieu alcalin (où il est d'ailleurs beaucoup moins complexe qu'en milieu acide (Fig. 65). Ce spectre est identique à celui de la solution de dinitro-1,2 benzène entièrement réduite au potentiostat et alcalinisée.

C. - REDUCTION PAR L'AMALGAME DE BISMUTH EN MILIEU HCl N.

Le potentiel de demi-vague relatif à l'oxydation de l'amalgame de bismuth en milieu HCl N étant égal à -0,09 V, nous nous sommes demandé si la réaction avec le dinitro-1,2 benzène était possible ($E\,1/2_{an} - E\,1/2_{cat} = + 0,07$ V). Si la réaction a lieu, elle doit être très lente.

De même qu'en milieu HBr N il était impossible de suivre la disparition de la vague de réduction du dinitro-1,2 benzène car la vague de réduction des ions Bi^{3+} apparaît au même potentiel. Nous avons donc suivi à 325 mμ l'apparition de $BiCl_3$ dont la bande d'absorption est un peu moins intense que celle de $BiBr_3$ (106). Le mode opératoire est exactement le même qu'en milieu HBr N.

La courbe D = f (t) obtenue est reproduite figure 66.

De même qu'en milieu HBr N, nous avons gradué la courbe en nombre d'électrons échangés en tenant compte de la densité optique initiale (0,08) de l'électrolyte-support dont la réduction est équivalente à l'échange de 0,75 électron. Nous constatons qu'au bout de 16 heures, il n'y a eu que $11,2_5$ électrons échangés au lieu des 12 électrons correspondant à la réduction totale. Si nous traçons la transformée $\log (D_{lim.} - D) = f (t)$ (en admettant la limite correspondant à 12 électrons), nous obtenons une droite de pente 320 minutes/un. log (94 minutes /un. log en milieu HBr N).

Le spectre de la solution verte obtenue après précipitation de $Bi(OH)_3$ par la soude est en tout point identique à celui obtenu après réduction du dinitro-1,2 benzène par l'amalgame de bismuth en milieu HBr N.

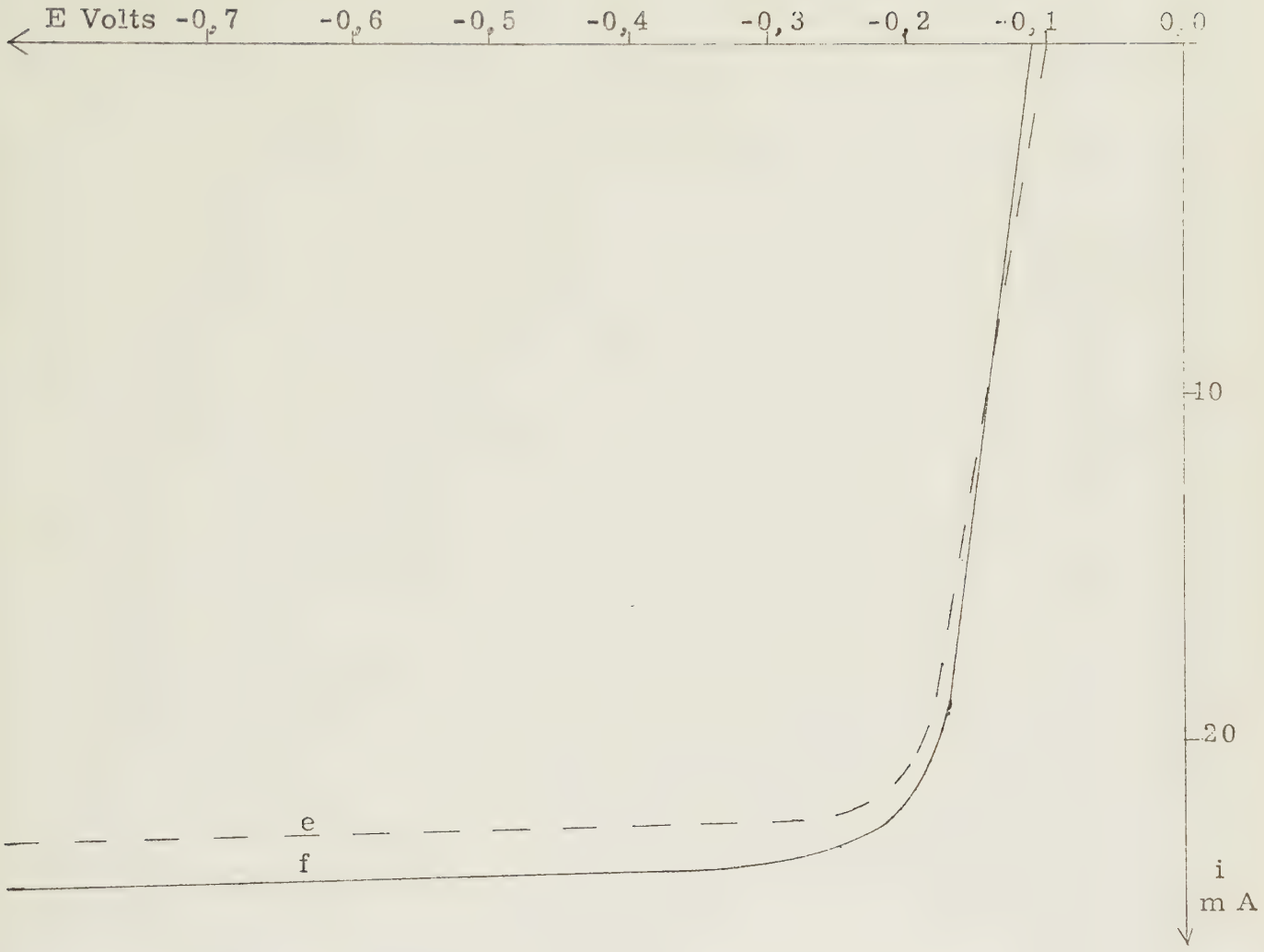


Figure 64. - (f) : polarogramme d'une solution de dinitro-1,2 benzène 5.10^{-4} M dans HBr N à 5 % d'éthanol après réduction par Bi(Hg) ;

(e) : polarogramme-étalon d'une solution 2.10^{-3} N en ions Bi^{3+} dans le même milieu.

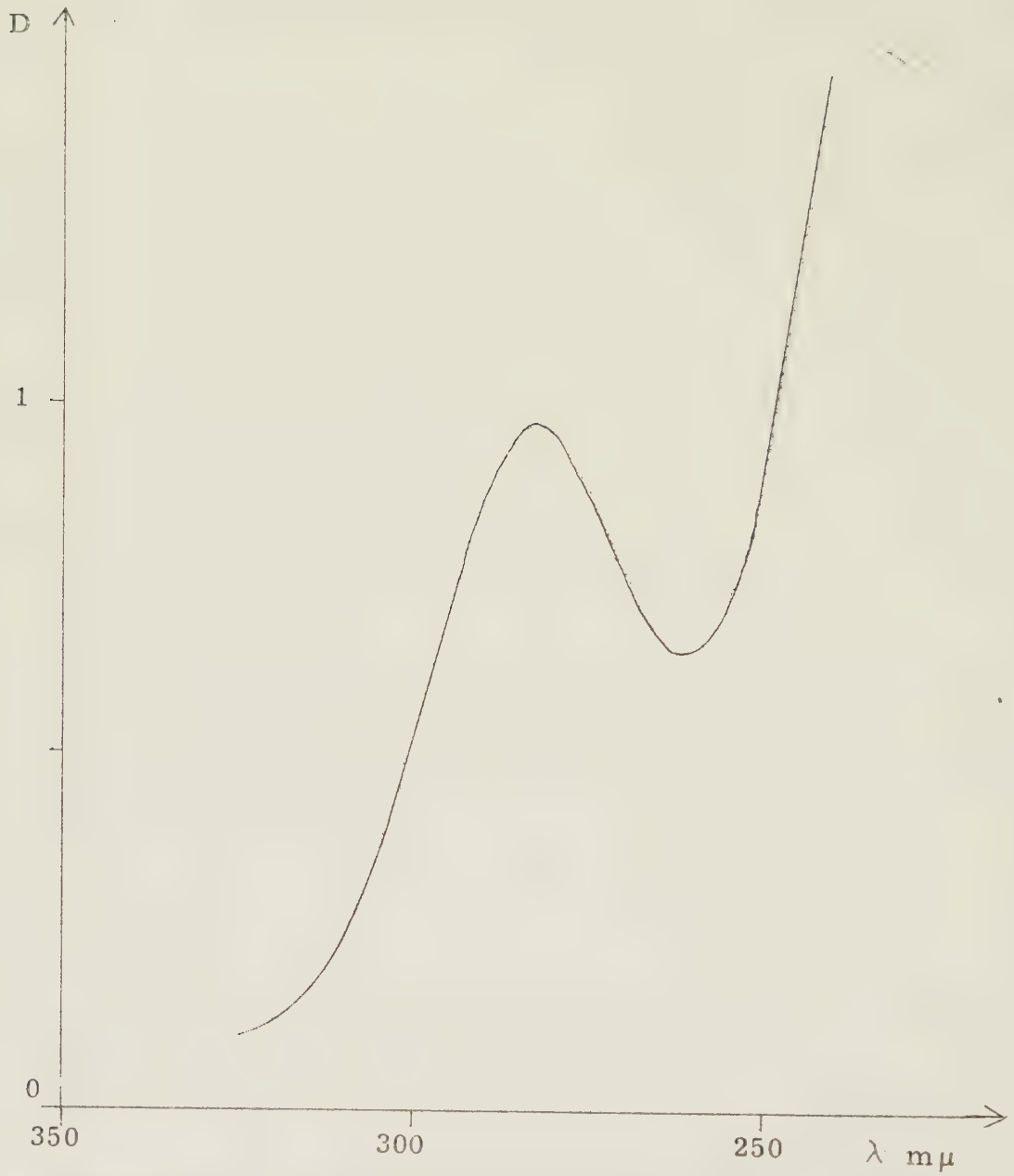


Figure 65. - Spectre d'absorption d'une solution de dinitro-1,2 benzène 5.10^{-4} M après réduction par Bi(Hg) en milieu HBr N à 5 % d'éthanol puis précipitation de $Bi(OH)_3$ par la soude.

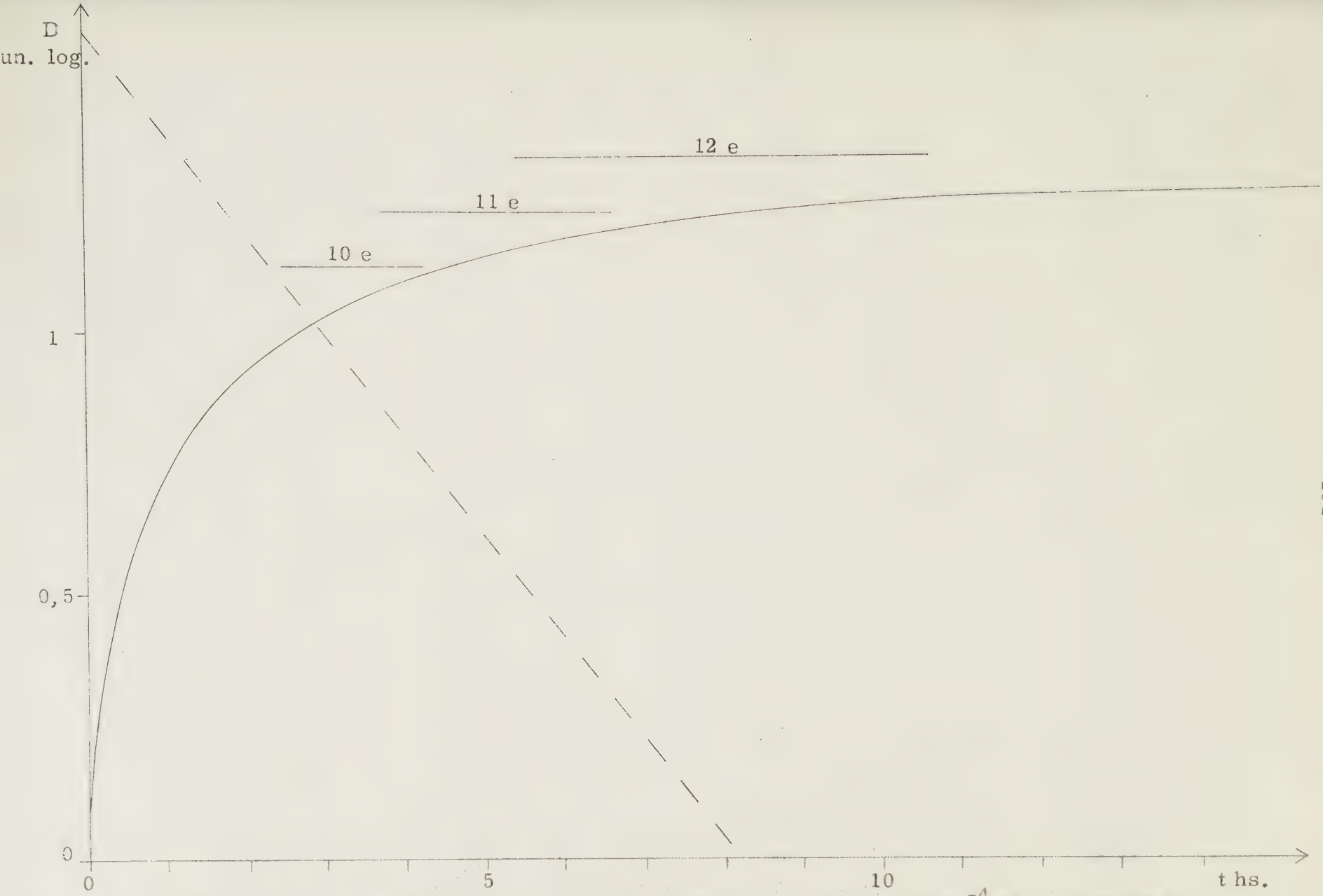


Figure 66. - Réduction par Bi(Hg) d'une solution de dinitro-1,2 benzène 5.10^{-4} M dans HCl N à 5 % d'éthanol.

Trait continu : Courbe D = f (t). Trait discontinu : transformée log (D_{limite} - D) = f (t).

Le polarogramme de cette solution verte ne comporte que la vague des ions Bi^{3+} introduits en solution par l'oxydation de l'amalgame (Fig. 67f). La comparaison avec un polarogramme-étalon (Fig. 67e) ($[Bi^{3+}] = 2.10^{-3}N$) donne le titre en bismuth de la solution, donc le nombre d'électrons échangés: 12,45 dont 0,75 correspondent à la réduction de l'électrolyte-support et 0,1 à la réduction de l'alcool. La réduction du dinitro-1,2 benzène a donc eu lieu avec échange de 11,6 électrons (chiffre légèrement supérieur à celui déterminé par spectrophotométrie). La réaction n'est donc pas terminée au bout de 16 heures.

D. - COMPARAISON DES RESULTATS ET CONCLUSIONS.

Nous avons reporté sur un même graphique les transformées linéaires des exponentielles obtenues pendant la première heure de réaction dans différents milieux et dont les pentes sont inversement proportionnelles aux vitesses de réaction (Fig. 68).

Nous constatons que les réductions par coulométrie à -0,6 V et par l'amalgame de cadmium en milieu sulfurique normal ont lieu avec la même vitesse ; c'est d'ailleurs la vitesse-limite qui correspond au palier de la deuxième vague de réduction du dinitro- 1,2 benzène.

La vitesse de la réaction diminue dans le cas de la réduction par l'amalgame de bismuth en milieu bromhydrique, et encore bien plus en milieu chlorhydrique.

Ces résultats concordent parfaitement avec les prévisions déduites (page 140) des courbes intensité-potentiel.

D'après les valeurs trouvées (12, 12 et 11,6) pour le nombre d'électrons échangés au cours de la réaction il semble que la réduction totale du dinitro-1,2 benzène conduise au mélange des dérivés diamino-2,3 et hydroxy-2 amino-3 de la tétrahydro-5,6,7 , 8 phénazine.

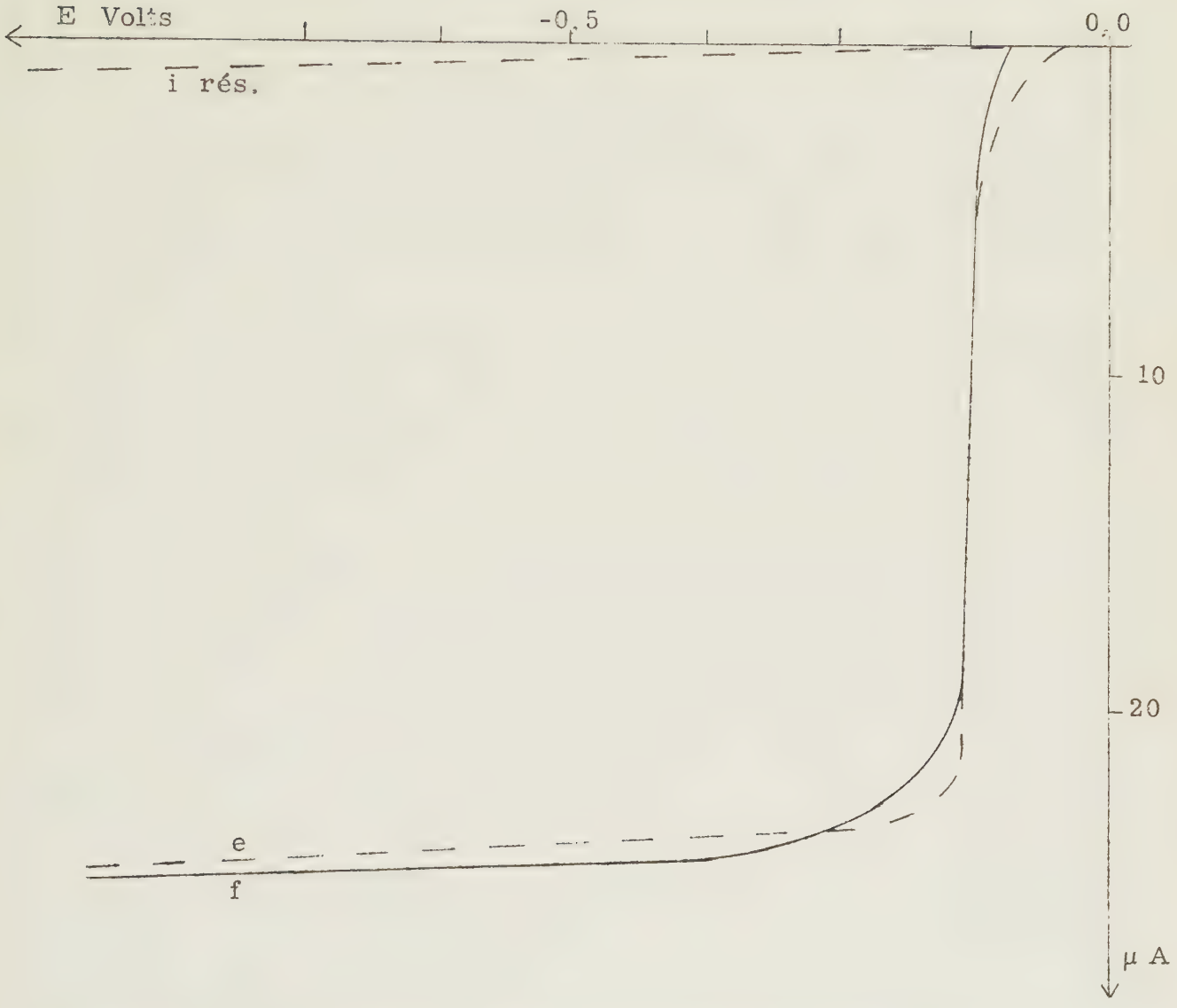


Figure 67. - (f) : polarogramme d'une solution de dinitro-1,2 benzène 5.10^{-4} M dans HCl N à 5 % d'éthanol après réduction par Bi(Hg) ;

(e) : polarogramme-étalon d'une solution 2.10^{-3} N en ions Bi^{3+} dans le même milieu.

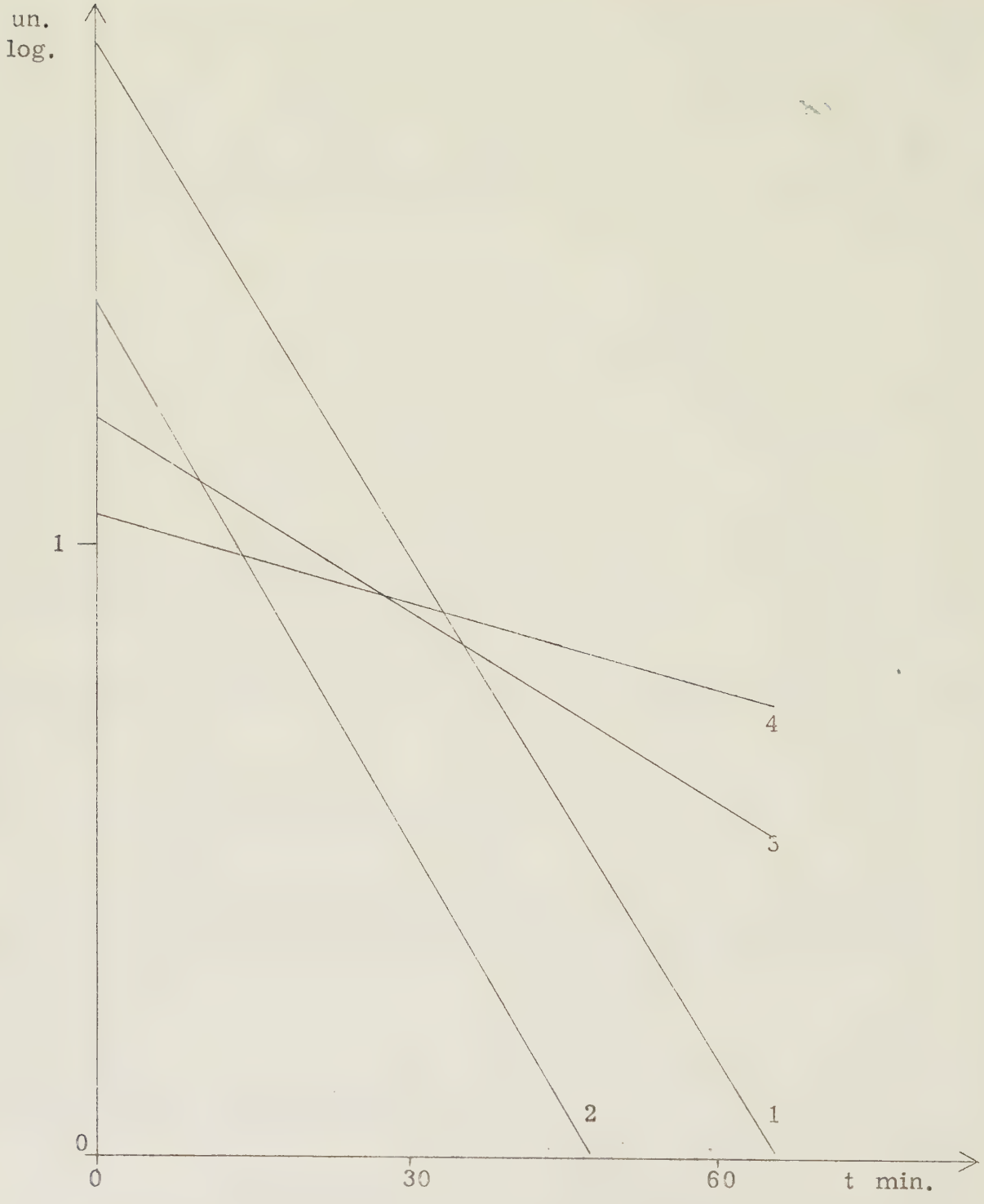


Figure 68. - Comparaison des droites log (D_{lim} - D) = f (t) ou log ($i_{rés.}$ - i) = f (t) traduisant la réduction du dinitro-1,2 benzène.

1 - à potentiel contrôlé en milieu H_2SO_4 N
2 - par Cd(Hg) en milieu H_2SO_4 N
3 - par Bi(Hg) en milieu HBr N
4 - par Bi(Hg) en milieu HCl N

CONCLUSIONS GENERALES.

Nous avons étudié la prévision des réactions chimiques à l'aide des courbes intensité-potentiel dans le cas particulier des réductions par les amalgames liquides et observé que la réduction d'un oxydant par un amalgame n'avait lieu que si le potentiel E 1/2 an relatif à l'oxydation de l'amalgame dans le milieu où s'effectue la réaction n'était pas supérieur au potentiel E 1/2 cath relatif à la réduction de l'oxydant dans le même milieu.

Les valeurs E 1/2 an signalées dans les quelques publications relatives à l'oxydation des amalgames étant en nombre insuffisant pour permettre une comparaison systématique, nous avons commencé nos recherches par l'étude des courbes intensité-potentiel relatives à l'oxydation des amalgames de bismuth, de plomb, d'étain, d'indium, de thallium, de cadmium, de gallium et de zinc.

Nous avons ainsi mis en évidence l'influence du pH, puis de la formation de complexes ou de précipités (entre les ions présents en solution et ceux du métal amalgamé) sur la valeur du potentiel E 1/2 an.

Dans la plupart des cas, les systèmes $M(Hg)/M^{n+}$ sont lents et les valeurs E 1/2 an observées sont supérieures à celles calculées à partir de l'équation théorique des courbes intensité-potentiel. Il était donc important de déterminer expérimentalement ces valeurs, car les potentiels normaux d'oxydo-réduction ne sont souvent valables qu'à l'équilibre, c'est-à-dire à une vitesse de réaction nulle.

Dans la deuxième partie de cette étude, nous avons examiné les nombreux exemples de réduction par les amalgames liquides signalés par la littérature. Nous avons ensuite montré par deux exemples de réductions inédites comment la connaissance des courbes intensité-potentiel tracées dans différents milieux permet de prévoir des réactions nouvelles. Nous avons vérifié ces prévisions dans le cas de la réduction des ions Eu^{3+} en ions Eu^{2+} par l'amalgame de cadmium en milieu $\left[Cl^-\right] = 10$ N.

Nous avons également vérifié que la réduction du dinitro-1,2 benzène par l'amalgame de bismuth était partielle ou totale selon le milieu où s'effectue la réaction : en milieu $HClO_4$ N, HNO_3 N et H_2SO_4 N la réduction s'arrête au stade intermédiaire du nitro-1 hydroxylamino -2 benzène ; en milieu HCl N et HBr N, la réduction se poursuit jusqu'au stade final que

HOLLECK et EXNER supposaient être le diamino-1,2 benzène. En fait, nous avons pu montrer que l'on obtenait tout d'abord le mélange stable des dérivés diamino-2,3 et amino-2 hydroxy-3 de la phénazine, ce mélange étant ensuite réduit très lentement en dérivés correspondants de la dihydro-9,10 ou de la tétrahydro-5,6,7,8 phénazine.

En conclusion de cette étude, nous pouvons affirmer que les réductions par les amalgames liquides peuvent être prévues par comparaison entre les courbes intensité-potentiel relatives à l'oxydation des amalgames d'une part, à la réduction des oxydants, d'autre part, pourvu que ces courbes soient tracées dans le milieu où doit s'effectuer la réaction.

APPENDICE 1 .

EQUATIONS THEORIQUES DES COURBES i = f (E).

Nous devons distinguer deux cas :

1) en l'absence de tout ion susceptible de complexer ou de précipiter les ions du métal amalgamé, la seule réaction à considérer est :

$$M\,(Hg) \rightleftharpoons M^{n+} + n\,e \qquad (1)$$

Cette réaction peut être lente, rapide, ou ni lente ni rapide ;

2) en présence d'ions X^- complexants M^{n+} une nouvelle réaction électrochimique est possible :

$$M\,(Hg) + {}_n\,X^- \rightleftharpoons M\,X_n + n\,e \qquad (2)$$

Cette réaction peut être lente (M (Hg) n'est pas oxydé plus vite en présence de X^-) ou rapide (M (Hg) est oxydé plus vite en présence de X^-).

I - ETUDE DE LA REACTION $M(Hg) \rightleftharpoons M^{n+} + n\,e$.

Deux phénomènes interviennent au cours de la réaction électrochimique : 1°/ l'échange d'électrons est effectué avec une vitesse déterminée qui dépend du potentiel de l'électrode ; 2°/ les corps électrolysés arrivent par diffusion avec une certaine vitesse, d'où il résulte un état de régime.

A. - VITESSE DE LA REACTION D'ECHANGE D'ELECTRONS.

A la surface de l'électrode elle peut s'exprimer en molécules de substance transformée par unité de temps et de surface. En supposant que le processus à l'électrode est du premier ordre, on peut écrire :

Vitesse de réduction $V_1 = k_1 \left[M^{n+}\right]_{el}$

Vitesse d'oxydation $V_2 = k_2 \left[M\right]_{el}$

On a montré que k_1 et k_2 pouvaient s'exprimer en fonction de la différence de potentiel $E - E^a_o$ entre le potentiel E de l'électrode et le potentiel normal du métal amalgamé :

$$k_1 = k_o \, e^{\frac{-\alpha n F}{RT}(E - E^a_o)} \quad ; \quad k_2 = k_o \, e^{\frac{\beta n F}{RT}(E - E^a_o)}$$

α et β étant des coefficients dits "de transfert". En principe, $\alpha + \beta = 1$. A ces vitesses correspondent des densités de courant :

$$J_{cat} = - J_o \left[M^{n+}\right]_{el} \, e^{\frac{-\alpha n F}{RT}(E - E^a_o)}$$

$$J_{an} = J_o \left[M\right]_{el} \, e^{\frac{\beta n F}{RT}(E - E^a_o)}$$

La densité de courant totale est la somme des densités de courant de réduction et d'oxydation et l'intensité de courant total i est égale à cette valeur multipliée par la surface de l'électrode :

$$i = S (J_{cat} + J_{an})$$

$$i = i_o \left[\left[M\right]_{el} e^{\frac{\beta n F}{RT}(E - E^a_o)} - \left[M^{n+}\right]_{el} e^{\frac{-\alpha n F}{RT}(E - E^a_o)} \right]$$

$i_o = n F S k_o$ est la valeur absolue de l'intensité du courant au potentiel normal E^a_o lorsque $\left[M\right]_{el} = 1$; étant proportionnelle à k_o, c'est une constante de vitesse intrinsèque du système oxydo-réducteur considéré.

Systèmes rapides. - La constante de vitesse, et par conséquent i_o, est très grande ; i ayant une valeur finie, les deux termes entre crochets sont du même ordre de grandeur car $\frac{i}{i_o}$ est petit .

$$e^{\frac{(\alpha + \beta) n F}{RT}(E - E_o)} \# \frac{\left[M^{n+}\right]_{el}}{\left[M\right]_{el}}$$

Comme $\alpha + \beta = 1$, on retrouve la formule de Nernst appliquée aux concentrations à l'électrode :

$$E = E_o + \frac{0,058}{n} \log \frac{\left[M^{n+}\right]_{el}}{\left[M\right]_{el}} \qquad (3)$$

Systèmes lents. - La constante de vitesse, et par conséquent i_o, est très petite. Pour que i devienne appréciable, il faut que l'un des termes entre crochets devienne assez grand, donc E nettement différent de E^a_o.

Si $E \gg E^a_o$ (courbe anodique)

$$i \# i_o \left[M\right]_{el} e^{\frac{\beta n F}{RT}(E - E^a_o)}$$

$$E = E^a_o + \frac{0,058}{\beta n} \log i_o + \frac{0,058}{\beta n} \log \frac{i}{\left[M\right]_{el}} \qquad (4)$$

B. - ETAT DE REGIME STATIONNAIRE.

En état de régime stationnaire, il n'y a ni accumulation ni perte de substance électrolysée à la surface de l'électrode, c'est-à-dire que l'apparition ou la disparition de substance électrolysée est exactement compensée par diffusion.

On peut écrire que le courant d'électrolyse est proportionnel à la différence de concentration du métal entre le sein de l'amalgame $\left[M\right]_a$ et la surface de l'électrode $\left[M\right]_{el}$.

$$i = k_M \left(\left[M\right]_a - \left[M\right]_{el} \right) = i_M - k_M \left[M\right]_{el}$$

(i_M = courant limite d'oxydation de M obtenu pour $\left[M\right]_{el} = 0$)

Le courant d'électrolyse est également proportionnel à la différence de concentration de M^{n+} entre l'électrode $\left[M^{n+}\right]_{el}$ et la solution ($\left[M^{n+}\right]_{sol} = 0$).

$$i = k_{M^{n+}} \left(\left[M^{n+}\right]_{el} - \left[M^{n+}\right]_{sol} \right) = k_{M^{n+}} \left[M^{n+}\right]_{el}$$

On en déduit :

$$\left[M\right]_{el} = \frac{i_M - i}{k_M} \quad ; \quad \left[M^{n+}\right]_{el} = \frac{i}{k_{M^{n+}}}$$

Reportons ces valeurs dans les équations(3) et (4)

Système rapide (réducteur seul).

$$E = E_o^a + \frac{0,058}{n} \log \frac{k_M}{k_{M^{n+}}} + \frac{0,058}{n} \log \frac{i}{i_M - i}$$

Les coefficients de diffusion du métal dans l'amalgame et de l'ion en solution étant souvent du même ordre de grandeur, on peut négliger le terme en $\log \frac{k_M}{k_{M^{n+}}}$ et l'on a :

$$E \# E_o^a + \frac{0,058}{n} \log \frac{i}{i_M - i}$$

On obtient une seule vague de hauteur proportionnelle à la concentration $[M]_a$ du métal dans l'amalgame et de potentiel de demi-vague E 1/2 voisin de E_o^a, potentiel normal du métal amalgamé. Le pouvoir réducteur de l'amalgame est prévisible à partir du potentiel normal d'oxydo-réduction.

Système lent.

$$E = E_o^a + \frac{0,058}{\beta n} \log \frac{k_M}{i_o} + \frac{0,058}{\beta n} \log \frac{i}{i_M - i}$$

Nous obtenons encore une seule vague mais le potentiel de demi-vague

$$E\ 1/2 = E_o^a + \frac{0,058}{\beta n} \log \frac{k_M}{i_o}$$

est supérieur au potentiel normal du métal amalgamé.

La prévision du pouvoir réducteur de l'amalgame nécessite la détermination (expérimentale) préalable du coefficient β, de i_o et de k_M.

Enfin, si le système n'est ni lent ni rapide, on peut établir de la même façon l'équation de la courbe $i = f(E)$:

$$i = \frac{[M]_a \, e^{\frac{\beta n F}{RT}(E - E_o^a)} - [M^{n+}]_S \, e^{\frac{-\alpha n F}{RT}(E - E_o^a)}}{\frac{1}{i_o} + \frac{e^{\frac{\beta n F}{RT}(E - E_o^a)}}{k_M} + \frac{e^{\frac{-\alpha n F}{RT}(E - E_o^a)}}{k_{M^{n+}}}}$$

Mais on ne peut plus expliciter E en fonction de i . On obtient toujours, en oxydation, une vague limitée par $i_M = k_M \left[M\right]_a$, mais sa position n'est pas prévisible à partir du potentiel normal d'oxydo-réduction du métal amalgamé.

II - ETUDE DE LA REACTION $M(Hg) + n\,X^- \rightleftharpoons M\,X_n + n\,e$.

A la solution initiale ne contenant aucun ion susceptible de complexer ou de précipiter M^{n+} , nous ajoutons des ions X^- qui donnent avec M^{n+} le composé MX_n (nous nous limitons au cas où X est monovalent).

A. - ETUDIONS D'ABORD LE CAS OU LES REACTIONS ELECTROCHIMIQUES SONT RAPIDES.

A la solution initiale correspond une courbe intensité-potentiel anodique ayant les caractéristiques suivantes :

$$E = E\,1/2 + \frac{0,058}{n} \log \frac{i}{i_M - i}$$

$$E\,1/2 = E^a_o + \frac{0,058}{n} \log \frac{k_M}{k_{M^{n+}}} \neq E^a_o$$

$$i_M = k_M \left[M\right]_a$$

Lorsque nous ajoutons X^- il apparaît un second système oxydo-réducteur:

$$M(Hg) + n\,X^- \rightleftharpoons MX_n + n\,e$$

$$E_{eq} = E_1 + \frac{0,058}{n} \log \frac{\left[MX_n\right]}{\left[M\right]_a \left[X^-\right]^n}$$

Les potentiels normaux sont reliés par :

$$E_1 = E^a_o + \frac{0,058}{n} \log K \qquad K = \frac{\left[MX_n\right]}{\left[M^{n+}\right]\left[X^-\right]^n}$$

On obtiendra l'équation de la courbe $i = f(E)$ en exprimant, comme précédemment, $[X^-]_{el}$ et $[M]_{el}$ en fonction du courant, d'où :

$$E = E_o^a + \frac{0,058}{n} \log K + \frac{0,058}{n} \log \frac{k_M k_{X^-}}{k_{M X_n}} + \frac{0,058}{n} \log \frac{i}{(i_M - i)(i_{X^-} - i)}$$

Deux limitations sont possibles, par la diffusion de M dans le mercure, ou par celle de X^- en solution.

Posons $[X^-] = x [M]_a$

Tant que $H^- < n [M]_a$ $(0 < x < n)$, on observe d'abord une vague d'oxydation limitée par la diffusion de X^- et dont le potentiel de demi-vague est donné par :

$$E\ 1/2 = E_o^a + \frac{0,058}{n} \log K + \frac{0,058}{n} \log \frac{k_M k_{X^-}}{k_{MX_n}} - \frac{0,058}{n} \log \left(i_M - \frac{i_X}{2} \right)$$

$$E\ 1/2 \# E_o^a + \frac{0,058}{n} \log K - \frac{0,058}{n} \log [M]_a \left(1 - \frac{x}{2}\right)$$

si les coefficients k_M, k_{X^-} et k_{MX_n} sont sensiblement égaux.

La hauteur du palier de cette première vague est i_{X^-} :

$$i_{X^-} = k_{X^-} [X^-] = k_{X^-} \times [M]_a$$

On observe ensuite une deuxième vague d'oxydation limitée par la diffusion du métal dans le mercure. Dans ce domaine de potentiel, $[X^-]_{el}$ est nul, donc $E\ 1/2 \# E_o^a$ comme pour l'oxydation de l'amalgame en milieu non complexant et :

$$i_M = k_M (n - x) [M]_a$$

Si k_M et k_{X^-} sont voisins, la hauteur totale $i_{X^-} + i_M$ reste sensiblement constante.

Lorsque $[X^-]$ devient supérieur à $[M]_a$ $(x > n)$ il n'existe plus qu'une seule vague d'oxydation, limitée par la diffusion de M, ayant un potentiel de demi-vague :

$$E\ 1/2 = E^a_o + \frac{0,058}{n} \log K + \frac{0,058}{n} \log \frac{k_M k_{X^-}}{k_{MX_n}} - \frac{0,058}{n} \log \left(i_X - \frac{i_M}{2} \right)$$

$$\# E^a_o + \frac{0,058}{n} \log K - \frac{0,058}{n} \log \left[M\right]_a \left(x - \frac{1}{2} \right)$$

La hauteur du palier est $i_M = k_M \left[M\right]_a$

La courbe se déplace lorsqu'on ajoute un excès croissant de X^-, l'oxydation devenant de plus en plus facile.

Si $x >>> \frac{1}{2}$, $\boxed{E\ 1/2 = Cte - \frac{0,058}{n} \log \left[X^-\right]_{sol}}$

Si X^- précipite M^{n+} ($\left[M^{n+}\right]\left[X^-\right]^n = K_s$), un calcul analogue conduit aux équations suivantes :

$0 < x < n$. Deux vagues successives, de potentiel de demi-vague :

$$E\ 1/2 \# E^a_o + \frac{0,058}{n} \log K_s - \frac{0,058}{n} \log \frac{\left[X^-\right]}{2} - \frac{0,058}{n} \log \left[M\right]_a (1 - \frac{x}{2})$$

et $E\ 1/2 \# E^a_o$

$x > n$ Une seule vague d'oxydation :

$$E\ 1/2 \# E^a_o + \frac{0,058}{n} \log K_s - \frac{0,058}{n} \log \frac{\left[M\right]_a}{2} - \frac{0,058}{n} \log \left[M\right]_a (x - \frac{1}{2})$$

Si $x >>> n$, la formule devient :

$$E\ 1/2 \# E^a_o + \frac{0,058}{n} \log K_s - \frac{0,058}{n} \log \frac{\left[M\right]_a}{2} - \frac{0,058}{n} \log \left[X^-\right]_{sol}$$

$$\boxed{E\ 1/2 \# Cte - \frac{0,058}{n} \log \left[X^-\right]_{sol}}$$

Dans les deux cas (formation de complexe, formation de précipités), la position des courbes intensité-potentiel est prévisible à partir des valeurs E^a_o, K ou K_s, et $\left[M\right]_a$. Nous avons ainsi tracé (Fig. 69) le faisceau des courbes théoriques correspondant à l'oxydation d'un amalgame 10^{-3} N avec précipitation d'hydroxyde $M(OH)_2$ de produit de solubilité $K_s = \left[M^{2+}\right]\left[OH^-\right]^2 = 10^{-17}$.

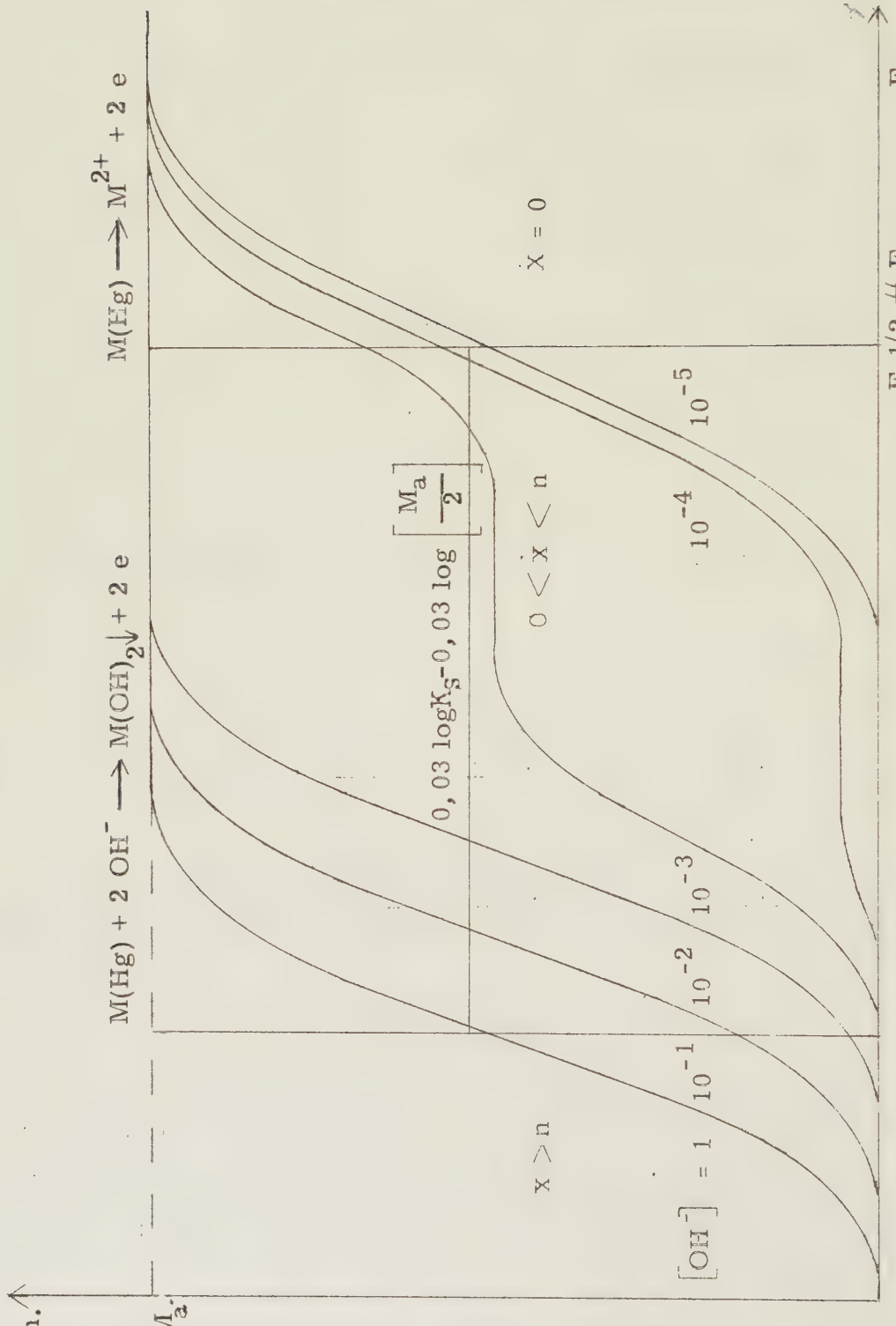


Figure 69. - Déplacement des courbes i = f (E) théoriques au cours de la précipitation de $M(OH)_2$. $[M]_a = 10^{-3}$ N $K_s = 10^{-17}$

B. - CONSIDERONS MAINTENANT LE CAS OU LES REACTIONS ELECTROCHIMIQUES SONT LENTES.

Au départ, la courbe d'oxydation de l'amalgame

$$M(Hg) \longrightarrow M^{n+} + n\,e \qquad (1)$$

a pour équation (page 170)

$$E = E\ 1/2\ an + \frac{0,058}{\beta\, n} \log \frac{i}{i_M - i}$$

avec

$$E\ 1/2\ an = E_o^a + \frac{0,058}{\beta\, n} \log \frac{k_M}{i_o} > E_o^a$$

Lorsqu'on ajoute X^-, une nouvelle réaction électrochimique est possible :

$$M(Hg) + {}_n X^- \longrightarrow MX_n + n\,e \qquad (2)$$

Si cette réaction est suffisamment plus lente que (1) pour que M(Hg) ne soit pas oxydé plus vite en présence de X^- , la courbe d'oxydation de M(Hg) reste inchangée.

Si M(Hg) est oxydé plus vite en présence de X^- , on observe d'abord une vague d'oxydation due à la réaction (2) et d'équation :

$$E = E_1 + \frac{0,058}{\beta'\, n} \log \frac{k_M\, k_{X^-}}{k_{MX_n}} + \frac{0,058}{\beta'\, n} \log \frac{i}{(i_M - i)(i_{X^-} - i)}$$

La hauteur de cette vague est limitée soit par $[X^-]$ lorsque $[X^-]_{sol} \leq [M]_a$ soit par $[M]_a$ dans le cas contraire.

Lorsque $[X^-]_{sol} < [M]_a$, on observe une seconde vague correspondant à la réaction (1) et de hauteur $i_M - i_X$. Lorsque $[X^-]_{sol} > [M]_a$, il n'y a plus qu'une seule vague de hauteur i_M et de potentiel de demi-vague :

$$E\ 1/2\ an = E_1 + \frac{0,058}{n} \log \frac{k_M\, k_{X^-}}{k_{MX_n}} - \frac{0,058}{\beta'\, n} \log \left(i_{X^-} - \frac{i_M}{2} \right)$$

Si X^- est en excès suffisant pour que $[X^-]_{el} \# [X^-]_{sol}$

$$E\ 1/2\ an = Cte - \frac{0,058}{\beta' n} \log [X^-]_{el}$$

Dans le cas où MX_n précipite les équations deviennent :

$0 < x < n$. Deux vagues successives de potentiel de demi-vague :

$$E\ 1/2 \# E_1 + \frac{0,058}{\beta' n} \log \left[\frac{X^-}{2}\right] - \frac{0,058}{\beta' n} \log [M]_a (1 - \frac{x}{2})$$

et $E\ 1/2 \# E_o^a$

$x > n$ une seule vague d'oxydation :

$$E\ 1/2 \# E_1 - \frac{0,058}{\beta' n} \log \frac{[M]_a}{2} - \frac{0,058}{\beta n} \log [M]_a (x - \frac{1}{2})$$

Si $x >>> n$, on a :

$$E\ 1/2 \# Cte - \frac{0,058}{\beta n} \log [X^-]_{sol}$$

Dans les deux cas (formation de complexe , formation de précipité) la position de la courbe intensité-potentiel ne peut plus être prévue de façon simple à partir des valeurs E_o^a , K ou K_s , et $[M]_a$.

APPENDICE 2 .

Préparation de la diamino-2,3 phénazine et de l'hydroxy-2 amino-3 phénazine.

54 g de diamino-1,2 benzène sont dissous dans 1,8 l d'eau distillée et 83 ml d'acide chlorhydrique concentré. On ajoute par petites portions et en agitant, 1,43 l de chlorure ferrique R.P. à 28 %. La solution vire au rouge-bordeaux et les chlorures de phénazine précipitent . On laisse reposer plusieurs heures puis filtre sur verre fritté N° 1. Le précipité est alors dissous dans 2,5 l d'eau très chaude et le dérivé diaminé est précipité par addition de potasse. On centrifuge le mélange et on recueille la solution qui contient le dérivé hydroxyaminé. Le solide est lavé 2 fois à l'eau, puis séché à l'étuve à 110°. Il est ensuite broyé puis purifié par double sublimation. On obtient des cristaux oranges.

Analyse :	C	H	N
Calculée	68,59	4,76	26,65
Observée	68,55	4,77	26,37

La solution recueillie après centrifugation est traitée à chaud par l'acide acétique ; l'hydroxyamino phénazine précipite ; on filtre sur verre fritté N° 4 et lave à l'eau distillée.

Nous n'avons pu obtenir la cristallisation dans l'éthanol indiquée par ULLMANN et MAUTHNER (103) : la faible solubilité du produit conduit à l'emploi de grandes quantités de solvant dont l'élimination, même sous vide, s'accompagne de la décomposition de l'hydroxyamino phénazine.

Nous avons, par contre, réussi à recristalliser le produit dans l'alcool benzylique (on obtient une poudre cristalline rouge-bordeaux), mais la micro-analyse de ces cristaux donne un taux d'azote variant de quelques % d'un essai à l'autre. Il est vraisemblable que ce mode de recristallisation n'élimine pas les dernières traces d'impuretés du produit. D'ailleurs, les polarogrammes et les spectres d'absorption obtenus avec le produit brut ou purifié sont identiques, à 1 ou 2 % près, précision des appareils utilisés.

BIBLIOGRAPHIE.

(1) J. COURSIER, Thèse Paris, Ann. Chim., 1954, 9 , 353.
(2) J. COURTOT-COUPEZ, Thèse Paris, Ann. Chim., 1960, 5, 235.
(3) M. MACHTINGER-CONVERS, Thèse Paris, Ann. Chim., 1961, 6, 395.
(4) G. TAMMANN et K. KOLLMANN, Z. anorg. allg. Chem., 1927, 160,242.
(5) G. TAMMANN et J. HINNÜBER, Z. anorg. allg. Chem., 1927, 160, 249.
(6) R. ABBEG, Handbuch der anorganischen Chemie, T 2, Verlag von S. HIRZEL, Leipzig, 1905.
(7) W.G. PARKS et G.E. PRIME, J. amer. Chem. Soc., 1936, 58, 1413.
(8) W.G. DAVIES et E.S. KEEPING, Phil. Mag., 1929, [7], 7, 145.
(9) I. FOGH, Kong Dansk Vidersk. selsk. Mat. fysiske Medd., 1921, 3, n°15 - C.A. 17 - 3153.
(10) T.W. RICHARDS et F. DANIELS, J. amer. Chem. Soc., 1919, 41, 1732.
(11) W.G. PARKS et W.G. MORAN, J. phys. Chem., 1937, 41, 343.
(12) W.M. SPICER et C.J. BANICK, J. amer. Chem. Soc., 1953, 75, 2268.
(13) W.J. HUMPHREYS, J. Chem. Soc., 1896, 69, 243 et 1679.
(14) V. NEJEDLY, Coll. czech. chem. Comm., 1929, 1, 319.
(15) G. CHARLOT, J. BADOZ-LAMBLING et B. TREMILLON, Les Réactions électrochimiques, 1ère Edition, Masson, Paris, 1959, p. 312.
(16) P. DELAHAY, New Instrumental Methods in Electrochemistry, Interscience Publishers, Inc., New York, N.Y., 1954.
(17) T. BERZINS et P. DELAHAY, J. amer. Chem. Soc., 1953, 75, 555.
(18) M. MORATILLE et B. TREMILLON, Bull. Soc. Chim.; 1961, 28, 506.
(19) M. BREANT et J.C. MERLIN, Bull. Soc. Chim., 1961, 28, 2295.
(20) I. FILIPOVIĆ, Arh. Kem., 1951, 23, 133 et 159.
(21) A.G. STROMBERG et A.T. ZELYANSKAYA, Trudy Komissii Anal. Khim. Akad. Nauk. SSSR. Odtel Khim. Nauk, 1952, 4, (7) 5. C.A. 47 11.032 b.
(22) R.E. BIGGERS, Thèse, University of Princeton, 1957, Univ. Microfilms L.C. Card. No MIC. 59 - 5156. Dissert. Abstr. 1960, 20, 3500.
(23) M. BREANT et J.C. MERLIN, Bull. Soc. Chim., 1960, 27, 1482.
(24) G. CHARLOT, L'analyse qualitative et les réactions en solution, 4° édition, Masson, Paris, 1957, p. 232.
(25) E.H. SWIFT, J. amer. Chem. Soc., 1923, 45, 371.
(26) D.F. SMITH, J. amer. Chem. Soc., 1923, 45, 360.
(27) M. PRYZT et P. NAGEL, Z. anorg. allg. Chem., 1936, 227, 65.
(28) F. GRANER et L.G. SILLEN, Nature, 1947, 160, 715.
(29) P. SOUCHAY et D. PESCHANSKY, Bull. Soc. Chim., 1948, 15, 439.

(30) L.G. SILLEN et S. HIETANEN, Acta Chem. Scand., 1954, 8, 299, 318 et 1607 .
(31) C.N. REILLEY, W.G. SCRIBNER et C. TEMPLE, Anal. Chem. 1956, 28, 450.
(32) J. BJERRUM, G. SCHWARZENBACH et L.G. SILLEN, Stability Constants, London, The Chemical Society, Burlington House, W. 1 , 1957.
(33) M. BREANT et J.C. MERLIN, Bull. Soc. Chim., 1960, 27, 1483.
(34) N.H. FURMAN et W.C. COOPER, J. amer. Chem. Soc., 1950, 72, 5667.
(35) M. BREANT et J.C. MERLIN, C.R. Acad. Sci., 1961, 252, 2410.
(36) J.J. LINGANE, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 1943, 15 , 583.
(37) W.C. COOPER, J. amer. Chem. Soc., 1955, 77, 2074.
(38) M. BREANT et J.C. MERLIN, Bull. Soc. Chim., 1962, 29, 232.
(39) J.J. LINGANE, Ind. Eng. Chem. , Anal. Ed., 1943, 15, 586.
(40) V.M. IL'YUSHCHENKO et M.T. KOZLOVSKIĬ, Izvest. Akad. Nauk. Kazakh. SSSR. Ser. Khim., 1958, 1, 23. C.A. 53.11062e
(41) G.F. VOROB'EVA et V.M. IL'YUSHCHENKO, Izvest. Akad. Nauk. Kazakh. SSR. Ser. Khim., 1959, 1, 39. C.A. 54-23.999e.
(42) M. BREANT et J.C. MERLIN, C.R. Acad. Sci., 1962, 254, 665.
(43) J.J. LINGANE, Thèse, University of Minnesota, 1938. J. amer. Chem. Soc., 1939, 61, 2099.
(44) M.T. KOZLOVSKIĬ et K. Z. SAGADEEVA, Vestnik. Akad. Nauk. Kazakh. SSR., 1959, 15, N° 10, 44. C.A. 54 - 8369 b.
(45) J. HEYROVSKY et D. ILKOVIC, Coll. czech. Chem. Comm., 1935, 7, 198.
(46) J.J. LINGANE, J. amer. Chem. Soc. , 1939, 61, 2099.
(47) J. KLUMPAR, Coll. czech. Chem. Comm., 1939, 11, 459.
(48) J.J. LINGANE, J. amer. Chem. Soc., 1939, 61, 976.
(49) W. KEMULA et J. DOJLIDO, Roczn. Chem., 1959, 33, 451. C.A. 53 - 17.726 g.
(50) Z. ZABRANSKY, Chem. Listy, 1958, 52, 11, 2175 et Coll. czech. Chem. Comm., 1959, 24, 7, 2426.
(51) M. BREANT et J.C. MERLIN, Bull. Soc. Chim., 1961, 28, 206.
(52) I.M. KOLTHOFF et J.J. LINGANE, Polarography, 2° ed., Interscience Publishers, New York, Londres, 1952.
(53) W. FEITKNECHT, Helv. Chim. Acta, 1945, 28, 1444.
(54) W. FEITKNECHT et R. REINMANN, Helv. Chim. Acta, 1951, 34, 2255 et Compte-rendus du CITCE, 1951, 3, 93.

(55) E.D. MOORHEAD, Thèse, University of Columbus, 1959, Univ. Microfilms L.C. Card N° MIC. 60.777. Dissert. Abstr., 1960, 20, 3534 et J. amer. Chem. Soc., 1959, 81, 6382.
(56) M. BREANT et J.C. MERLIN, C.R. Acad. Sci., 1962, 255, 1729.
(57) R. FRICKE et MEYRING, Z. anorg. allg. Chem. 1928, 176, 325.
(58) H. BRINTZINGER et J. WALLACH, Angew. Chem., 1934, 47, 61.
(59) W. KEMULA, B. BEHR et J. DOJLIDO, Roczn. Chem., 1960, 34, 741 ; C.A. 55 - 6207 c.
(60) I.T. YOSHIMURA, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect., 1952, 73, 122.
(61) N.H. FURMAN et W.M. MURRAY, J. amer. Chem. Soc., 1936, 58, 1689.
(62) LE ROY W. Mac CAY et W.T. ANDERSON, J. amer. Chem. Soc., 1921 43, 2372.
(63) LE ROY W. Mac CAY et W.T. ANDERSON, J. amer. Chem. Soc., 1922, 44, 1018.
(64) LE ROY W. Mac CAY et W.T. ANDERSON, Ind. Eng. Chem. Anal. ed., 1933, 5, 1.
(65) M.G. FOUAD et J.F. HERRINGSHAW, J. Chem. Soc., 1954, 1207.
(66) C. YOSHIMURA, Nippon Kagaku Zasski, 1955, 76, 881 et J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect., 1955, 76, 411.
(67) V.D. PONOMAREV, J. Applied Chem. USSR., 1944, 17, 151.
(68) I. TANANAEV et E. DAVITASCHVILI, Z. anal. Chem., 1936, 107, 175.
(69) I. TANANAEV et E. DAVITASCHVILI, Zavodskaya Lab. 1937, 6, 1382.
(70) W.G. SCRIBNER et Ch. N. REILLEY, Anal. Chem., 1958, 30, 9, 1452.
(71) R. PASTERNAK, Helv. Chim. Acta, 1948, 31, 753.
(72) K. SOMEYA, Z. anorg. allg. Chem., 1927, 160, 404.
(73) S.R. CARTER et F.M. LEA, J. Chem. Soc., 1925, 499.
(74) K. SOMEYA, Z. anorg. allg. Chem., 1927, 160, 355.
(75) N. DEMASSIEUX et J. HEYROVSKY, J. Chim. phys., 1929, 26, 219.
(76) J. PEARSON, Trans. Faraday Soc., 1948, 44, 683.
(77) K. SOMEYA, Z. anorg. allg. Chem., 1924, 138, 291.
(78) C. YOSHIMURA, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec., 1953, 74, 116.
(79) K. SOMEYA, Z. anorg. allg. Chem., 1925, 145, 168.
(80) K. SOMEYA, Z. anorg. allg. Chem., 1926, 152, 368.
(81) C. YOSHIMURA, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Soc., 1954, 75, 603.
(82) R. HÖLTJE et R. GEYER, Z. anorg. allg. Chem., 1941, 246, 258.
(83) N. KANO, J. Chem. Soc. Japan, 1922, 43, 173.
(84) L. GUIBÉ et F. SOUCHAY, J. Chim. phys., 1957, 54, 684.
(85) H.B. KNOWLES et G.E.F. LUNDELL, J. Res. nation. Bur. Stand., 1949 42, 405.

(86) E.I. KRYLOV, V.S. KOLEVATOVA et V.A. SAMARINA, Dokl. Akad. Nauk. SSSR., 1954, 98, 593. C.A. 49 - 1445 f.
(87) J. PEARSON, Trans. Faraday Soc., 1948, 44, 692.
(88) O. TOMIČEK et F. TOMIČEK, Coll. czech. Chem. Comm., 1939, 11, 626.
(89) J.J. LINGANE, J. amer. Chem. Soc., 1942, 64, 1001.
(90) T. MUROOKA, Bull. Inst. phys. Chem. Res., 1935, 14, 1091 et 1154. C.A. 30 - 1678-5.
(91) I.M. KOLTHOFF et C.S. MILLER, J. amer. Chem. Soc., 1944, 63, 2818.
(92) E.F. SPERANSKAYA et M.T. KOZLOVSKIĬ, Izvest. Vysskikh. Ucheb. Zavedenič, Khim. i Khim Teknol., 1959, 2, N° 1, 3.C.A. 53 - 21.069g.
(93) M. KALOUSEK, Coll. czech. Chem. Comm., 1939, 11, 592.
(94) W.M. LATIMER, Oxidation Potentials, 2ème Ed., Prentice-Hall, Inc., New York, N.Y., 1952.
(95) A.A. VLČEK, Chem. Listy, 1958, 52 , 214.
(96) H.A. LAITINEN et L.W. BURDETT, Anal. Chem., 1950, 22, 833.
(97) M. SHIKATA et N. HOZAKI, Mem. Coll. Agr., Kyoto Imp. Univers., 1931, 17, 1. C.A. 26 - 2106.
(98) S.F. DENNIS, A.S. POWELL et M.J. ASTLE, J. amer. Chem. Soc., 1949, 71, 1484.
(99) L. HOLLECK et H.J. EXNER, Z. Elektrochem., 1952, 56, 677.
(100) L. HOLLECK et H. SCHMIDT, Naturwiss., 1954, 41, 87.
(101) L. HOLLECK et H. SCHMIDT, Z. Elektrochem., 1955, 59, 56.
(102) BEILSTEINS, Handbuch der organischen Chemie, 4° éd., Verlag von Julius Springer, Berlin, 1933, 13, p. 7.
(103) F. ULLMANN et F. MAUTHNER, Ber., 1902, 35, 4.302.
(104) R. KUHN et F. WEYGAND, Ber., 1936, 69, 1969.
(105) W. NIELSCH et G. BÖLTZ, Anal. Chim. Acta, 1954, 11, 438.
(106) Ch. MERRITT, H.M. HERSHENSON et L.B. ROGERS, Anal. Chem. 1953 , 25, 572.

TABLE des MATIERES.

Page :

INTRODUCTION GENERALE .....

PREMIERE PARTIE.

COURBES D'OXYDATION DES AMALGAMES.

GENERALITES 7

CHAPITRE I. - TECHNIQUES EXPERIMENTALES..... 12

I - Détermination des potentiels de demi-vague 12

II - Préparation des amalgames 15

III - Dispositif d'électrolyse 16

IV - Choix des solutions en contact avec l'amalgame 18

V - Enregistrement des courbes i = f (E) 20

VI - Equations théoriques des vagues 22

CHAPITRE II - RESULTATS OBTENUS. 25

I - Etude polarographique de l'amalgame de bismuth..... 25

A - Travaux antérieurs 25
B - Courbe E 1/2 = f (pH) 26
C - Influence de la formation de complexes et de précipités sur la valeur du potentiel de demi-vague.. 32
D - Cas particulier des solutions alcalines non tamponnées 35
E - Discussion des résultats obtenus par R.E. Biggers 39

II - Etude polarographique de l'amalgame de plomb..... 43

A - Ecoulement de l'amalgame à travers le capillaire 43
B - Courbe E 1/2 = f (pH) 43
C - Influence de la formation de complexes ou de précipités 48

Page :

III - Amalgame d'étain. Etude par chronoampérométrie linéaire 50

A - Influence du pH 50
B - Influence de la formation de complexes ou de précipités 54

IV - Amalgame d'indium. Etude par chronoampérométrie linéaire 56

A - Influence du pH 56
B - Influence de la formation de complexes ou de précipités 60

V - Amalgame de thallium. Etude par chronoampérométrie linéaire 62

A - Influence du pH 63
B - Influence de la formation de complexes ou de précipités 65

VI - Etude polarographique de l'amalgame de cadmium..... 65

A - Travaux antérieurs 65
B - Influence du pH 65
C - Influence de la formation de complexes ou de précipités 70
D - Discussion des résultats de Z. Zabransky 70

VII - Amalgame de gallium. Etude par chronoampérométrie linéaire 74

A - Influence du pH 74
B - Influence de la formation de complexes ou de précipités 78

VIII - Amalgame de zinc. Etude par chronoampérométrie linéaire 80

A - Travaux antérieurs..... 80
B - Influence du pH 80
C - Influence de la formation de complexes ou de précipités 85

IX - Récapitulation des résultats et conclusion de la première partie 87

Page :

DEUXIEME PARTIE.

UTILISATION DES COURBES D'OXYDATION DES AMALGAMES.

GENERALITES 93

CHAPITRE III. - EXAMEN DES REDUCTIONS CONNUES 95

CHAPITRE IV. - REDUCTION DE L'EUROPIUM PAR L'AMALGAME DE CADMIUM 101

I - Prévisions déduites des courbes intensité-potentiel..... 103

II - Réduction des ions Eu^{3+} 103

A - Préparation des réactifs 103
B - Réduction à potentiel contrôlé 103
C - Réduction par l'amalgame de cadmium 105

CONCLUSIONS..... 108

CHAPITRE V - REDUCTION DU DINITRO-1,2 BENZENE 111

I - Courbes i = f (E) relatives à la réduction du dinitro-1,2 benzène en milieu acide 111

A - Travaux antérieurs 111
B - Nos résultats 114

II - Réduction du dinitro-1,2 benzène à potentiel contrôlé.... 115

A - Description de la réaction 115
B - Identification du composé orange 123
C - Identification du composé vert 126

III - Réduction partielle du dinitro-1,2 benzène 141

A - Conditions expérimentales 141
B - Résultats obtenus 143
C - Comparaison des résultats et conclusions..... 147

IV - Réduction totale du dinitro-1,2 benzène 147

A - Réduction par l'amalgame de cadmium en milieu H_2SO_4 N..... 147
B - Réduction par l'amalgame de bismuth en milieu HBr N 152
C - Réduction par l'amalgame de bismuth en milieu HCl N 158
D - Comparaison des résultats et conclusions 162

Page :

CONCLUSIONS GENERALES 165

APPENDICE 1 167

APPENDICE 2 177

BIBLIOGRAPHIE 179

TABLE des MATIERES 183

DEUXIEME THESE.

Propositions données par la Faculté.

TRAITEMENT DE LA CHLOROSE PAR LES AGENTS CHELATANTS.

VU :

Les Membres du Jury :

MM. R. PÂRIS

J.C. MERLIN

J. CHOPIN.

Vu et approuvé :

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

J. BRACONNIER

Vu et accordé le permis d'imprimer :

Lyon, le 5 avril 1963

Le Recteur,
Président du Conseil de l'Université,

Pour le Recteur, le Doyen

J. BRACONNIER